



Sara Vigia Meireles

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Optimização de catalisadores básicos
provenientes de casca de ovo activos na
produção de biodiesel**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL
Co-orientador: Professora Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL
Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2014

Optimização de catalisadores básicos provenientes de casca de ovo activos na produção de biodiesel Copyright©

Sara Vigia Meireles, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador professor Doutor Joaquim Vital pela orientação, dedicação, disponibilidade e apoio demonstrado ao longo da realização do trabalho.

Manifesto também o meu agradecimento à professora Doutora Maria Helena Casimiro, pelo seu acompanhamento na parte inicial da realização do trabalho.

Agradeço também à professora Doutora Ana Ramos pelo interesse, simpatia e apoio demonstrados.

No âmbito laboratorial não posso deixar de transmitir uma palavra de agradecimento e apreço pela Dona Maria da Palma Afonso e pela Dona Maria José Carapinha, sempre disponíveis.

Nesta dissertação, como parte da etapa final de um percurso, não posso deixar de referenciar todos os meus amigos, colegas de trabalho e colegas de laboratório.

Por fim, mas não menos importante, agradeço ao meu pai e à minha irmã, dois alicerces fundamentais deste importante percurso.

Apenas umas últimas palavras, dirigidas à minha mãe, que embora já não fisicamente presente, não deixou de contribuir com toda a sua força, para que este percurso fosse terminado.

Resumo

Uma das dificuldades no que concerne à utilização e produção do biodiesel e que ainda persiste, diz respeito ao recurso a bases fortes como catalisadores num processo homogéneo. Para além destes serem nocivos para o ambiente, possuem o inconveniente de produzirem sabões, os quais dificultam a separação do biodiesel formado.

Assim sendo, neste trabalho foi estudada a transesterificação de triglicéridos com metanol, recorrendo a um processo catalítico heterogéneo. Os catalisadores que foram testados são sustentáveis do ponto de vista ambiental e económico, pois foram preparados a partir de casca de ovo.

Os catalisadores preparados podem ser agrupados em três diferentes grupos:

- ESC1: grupo de amostras catalíticas calcinadas uma vez
- ESC2: grupo de amostras catalíticas sujeitas a tratamentos com água durante diferentes tempos
- ESCUS: grupo de amostras catalíticas sujeitas ao tratamento em ultrassons durante diferentes tempos

Durante o trabalho efectuado, foram realizados testes catalíticos com todos os catalisadores preparados, a fim de perceber a influência das diferentes condições de preparação na actividade catalítica demonstrada para a reacção estudada.

Todos os catalisadores preparados e testados laboratorialmente revelaram ser activos na reacção de transesterificação do óleo de soja.

No grupo ESC2 foi efectivamente criada porosidade e no grupo ESCUS foram fragmentadas as partículas do catalisador.

A fim de perceber a influência da actividade catalítica com as modificações estruturais dos catalisadores, algumas das amostras pertencentes aos diferentes grupos foram caracterizadas mediante difracção de Raio-X (XRD), microscopia electrónica de transmissão (TEM) e caracterização textural através da obtenção das isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto.

Palavras-chave: Transesterificação; Biodiesel; Actividade Catalítica; Calcinação; Tratamento com água; Tratamento no ultrassons.

Abstract

One of the difficulties concerning the use and production of biodiesel, which still persists, relates to the use of strong bases as catalysts in a homogeneous process. In addition to these catalysts are harmful to the environment, they have the disadvantage of producing soaps, which hinder the separation of the biodiesel formed.

Therefore, in this work the transesterification of triglycerides with methanol was studied, using a heterogeneous catalytic process. The catalysts that have been tested are sustainable, environmentally and economically, because they were prepared from the eggshell.

The prepared catalysts can be grouped into three different groups:

- ESC1: group of catalyst samples calcined once
- ESC2: catalytic group of samples subjected to treatment with water for different times
- ESCUS: catalytic group of samples subjected to ultrasound treatment for different times

During the work carried out catalytic tests with all the catalysts prepared were conducted in order to see the influence of various preparation conditions shown in catalytic activity in the reaction studied.

All laboratory prepared and tested proved to be active catalysts in the transesterification reaction of soybean oil.

In ESC2 group was effectively created porosity and in ESCUS group the catalyst particles were effectively fragmented.

In order to realize the effect of the catalytic activity with structural modifications of the catalysts, some of the samples belonging to the different groups were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and textural characterization by obtaining isotherms adsorption and desorption of nitrogen.

Keywords: transesterification; biodiesel; Catalytic activity; calcination; treating with water; ultrasonic treatment.

Abreviaturas e Símbolos

BET- Brunauer, Emmett eTeller

ESC 1- Casca de ovo calcinada uma vez

ESCUS-Casca de ovo calcinada e submetida a ultrassons

EDS- Espectroscopia de Energia dispersiva

FAME- Fatty acid methyl ester

XRD- Difracção de Raios-X

TEM- Microscopia Electrónica de Transmissão

ϕ - diâmetro do poro

DMF- N,N-Dimetilformamida

r máx- Velocidade máxima

W act- massa activa inicial

ka-constante de activação

BJH- Barret, Joyner and Halenda

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo	II
Abstract	III
Abreviaturas e Símbolos	IV
Índice	V
Índice de figuras	VII
Índice de tabelas	X
1. Introdução.....	1
1.1. Valorização e aplicação de resíduos sólidos: casca de ovo	1
1.2. Biocombustíveis	3
1.2.1. Produção do biodiesel.....	6
1.2.2. Características do biodiesel	6
1.3. Transesterificação	8
1.4. Catálise heterogénea	11
1.4.1. Caracterização textural dos catalisadores	13
1.4.2. Catálise heterogénea para a produção do biodiesel	15
1.4.3. Catalisadores básicos	16
1.4.4. Catalisadores básicos obtidos de resíduos industriais	17
2. Materiais e métodos	18
2.1. Preparação do catalisador	19
2.1.1. Moagem da casca de ovo	19
2.1.2. Preparação e calcinação do catalisador	20
2.2. Procedimento da reacção de transesterificação	22
2.3. Caracterização do catalisador.....	24
2.3.1. Difracção de Raio-X (XRD)	24
2.3.2. Microscopia electrónica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	24

2.3.3. Análise textural (área de BET e volume poroso)	24
3. Resultados e discussão	26
3.1. Difracção de Raios-X (XRD)	26
3.2. Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS)	28
3.3. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	30
3.4. Análise textural (Área de BET e distribuição do tamanho de poros)	32
3.5. Testes catalíticos.....	35
3.5.1. Modelação cinética.....	41
4. Conclusões.....	44
5. Perspectivas futuras.....	46
6. Bibliografia.....	47
7. Anexos.....	50
7.1. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.....	50
7.2. Ajuste experimental das curvas do modelo cinético aos pontos experimentais	53
7.3. Imagens da microscopia electrónica de transmissão (TEM)	60
7.4. Curvas de distribuição do tamanho de poros.....	71

Índice de figuras

Figura 1.1. Produção de Energia mundial por combustível [8]	3
Figura 1.2. Classificação dos biocombustíveis [12].....	4
Figura 1.3. Propriedades do diesel versus biodiesel.....	7
Figura 1.4. Reacção geral de transesterificação. Adaptado de [23]	8
Figura 1.5. Esquema geral da reacção de transesterificação. Adaptado de [23]	9
Figura 1.6. Grupo das três reacções consecutivas e reversíveis da transesterificação [22].....	9
Figura 1.7. Mecanismo da transesterificação catalítica básica [24].....	10
Figura 1.8. Comparação do mecanismo catalítico e não catalítico da reacção $R \rightarrow P$	12
Figure 1.9. Classificação dos catalisadores	12
Figura 1.10. Isotérmicas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI [33].....	14
Figura 1.11. Tipos de catalisadores heterogêneos básicos [29].....	16
Figura 1.12. Reacção de transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio	17
Figura 2.1. Casca de ovo moída. Imagem experimental.....	19
Figura 2.2. Montagem experimental para a reacção de transesterificação. Imagem experimental	22
Figura 2.3. Cromatógrafo utilizado para a análise das amostras. Imagem experimental.	23
Figura 3.1. Difractograma de Raio- X do catalisador ESC1	26
Figura 3.2. Difractograma de Raios-X do catalisador ESCUS_5h.....	26
Figura 3.3. Espectro EDS do catalisador ESCUS_3h.....	28
Figura 3.4. Espectro EDS do catalisador ESCUS_5h.....	28
Figura 3.5. Micrográficos TEM I) ESCUS_2h; II) ESCUS_3h;III) ESC2_4h;IV) ESC2_5h.....	30
Figura 3.6. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_1h.....	32
Figura 3.7. Curva de distribuição do tamanho de poros para o catalisador ESC2_3h e ESC2_7h	33
Figura 3.8. Curva cinética ajustada aos pontos experimentais para a amostra ESC1.....	35
Figura 3.9. Curvas cinéticas ajustadas aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESC2.....	36
Figura 3.10. Comparação das actividades catalíticas para o grupo ESC2	37
Figura 3.11. Curvas cinéticas ajustadas aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESCUS	38
Figura 3.12. Formação de hidróxido de cálcio	38
Figura 3.13. Comparação das actividades catalíticas para o grupo ESCUS	39
Figura 7.1. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_3h.....	50

Figura 7.2. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_5h.....	50
Figura 7.3. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_6h.....	51
Figura 7.4. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_7h.....	51
Figura 7.5. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_9h.....	52
Figura 7.6. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_2h	53
Figura 7.7. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_3h	53
Figura 7.8. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_4h	54
Figura 7.9. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_5h	54
Figura 7.10. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_6h	55
Figura 7.11. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESC2_7h	55
Figura 7.12. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESC2_8h	56
Figura 7.13. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_1h	56
Figura 7.14. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_2h	57
Figura 7.15. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_3h	57
Figura 7.16. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_4h	58
Figura 7.17. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_5h	58
Figura 7.18. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_6h	59
Figura 7.19. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_7h	59
Figura 7.20. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_1h	60
Figura 7.21. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_1h	60
Figura 7.22. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h	61
Figura 7.23. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h	61
Figura 7.24. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h	62
Figura 7.25. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	62
Figura 7.26. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	63
Figura 7.27. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	63

Figura 7.28. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	64
Figura 7.29. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	64
Figura 7.30. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h	65
Figura 7.31. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h	65
Figura 7.32. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h	66
Figura 7.33. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h	66
Figura 7.34. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h	67
Figura 7.35. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	67
Figura 7.36. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	68
Figura 7.37. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	68
Figura 7.38. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	69
Figura 7.39. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	69
Figura 7.40. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h	70
Figura 7.41. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_1h	71
Figura 7.42. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_5h	71
Figura 7.43. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_6h	72
Figura 7.44. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_9h	72

Índice de tabelas

Tabela 1.1 Classificação dos poros segundo o seu diâmetro [27]	13
Tabela 2.1 Algumas propriedades dos principais reagentes utilizados	18
Tabela 2.2. Composição do óleo.....	18
Tabela 2.3. Designações utilizadas para os catalisadores preparados.....	21
Tabela 2.4. Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.....	23
Tabela 3.1. Área Langmuir, área externa, diâmetro médio dos poros, volume poroso total para as amostras ESC2_1h, ESC2_3h, ESC2_5h, ESC2_6h, ESC2_7h e ESC2_9h.....	33
Tabela 3.2. Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESC2.....	42
Tabela 3.3. Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESCUS.....	42

1. Introdução

1.1. Valorização e aplicação de resíduos sólidos: casca de ovo

As pesquisas científicas têm sido recentemente focadas e vocacionadas para o sector energético, no âmbito do desenvolvimento de recursos renováveis, processos sustentáveis, energia verde e processos “amigos do ambiente”. [1]

Este facto prende-se fundamentalmente com uma crescente dependência no uso de combustíveis fósseis, fundamentalmente por parte dos países industrializados [2], bem como com um aumento da população mundial, o que tem conduzido a uma crise energética. Deste modo, é fundamental o recurso a formas alternativas, limpas e seguras de energia, que permitam um desenvolvimento sustentável. [1]

Neste sentido, um dos estudos mais inovadores, no que concerne à valorização energética incide exactamente na utilização de resíduos sólidos, usados como catalisadores na produção do biodiesel.

A utilização de fontes naturais de cálcio provenientes de resíduos tem vindo a ser consideravelmente estudada na obtenção catalítica do biodiesel. De facto, cascas obtidas a partir de resíduos de mexilhão, berbigão, molusco, ostra, [3] caracol de maçã dourada, e ovo [4] exibem um elevado potencial na síntese catalítica do biodiesel. Além disso esta sua utilização apresenta como fortes vantagens o custo baixo, a sustentabilidade e a valorização desses mesmos resíduos sólidos. [3]

A casca de ovo representa aproximadamente 10% da massa de um ovo, sendo um dos resíduos sólidos produzidos mais significantes a nível da indústria alimentar. Várias pesquisas apontam para a utilidade de reaproveitamento deste resíduo, uma vez que possui alguma porosidade e o carbonato de cálcio (CaCO_3) como um importante constituinte. De facto, a composição química, em massa, constituinte de uma casca de ovo é de um modo geral: carbonato de cálcio (94%), carbonato de magnésio (1%), fosfato de cálcio (1%) e a matriz orgânica (4%). [5] [6]

Algumas das aplicações que as cascas de ovo podem possuir em termos da sua valorização prendem-se com a obtenção de cálcio para um suplemento de nutrição humana; produção de cascas de ovo em pó utilizada como fertilizante; alimentação de animais ou remoção de metais pesados; purificação do carbonato de cálcio; produção de proteínas hidrolisadas ou

concentradas recorrendo à membrana da casca de ovo; produção de hidroxiapatite; e finalmente a sua utilização como fonte de óxido de cálcio (CaO) utilizado como catalisador na produção do biodiesel. [6]

Além destas aplicações pode ainda acrescentar-se a possível substituição de ossos, produção de pigmentos de revestimento para papel de impressão, pode constituir um possível adsorvente de baixo custo para a remoção de corantes e poluentes em soluções aquosas. [7]

1.2. Biocombustíveis

A utilização de energia é, entre outros, um dos factores mais cruciais para a civilização humana.

Assim sendo, segundo dados publicados pela Comissão Europeia, o recurso predominante no que diz respeito à produção de energia, continua a ser o petróleo e os seus derivados, se bem que, conforme pode ser observado na figura 1.1 tem sido crescente o recurso a fontes renováveis. [8]

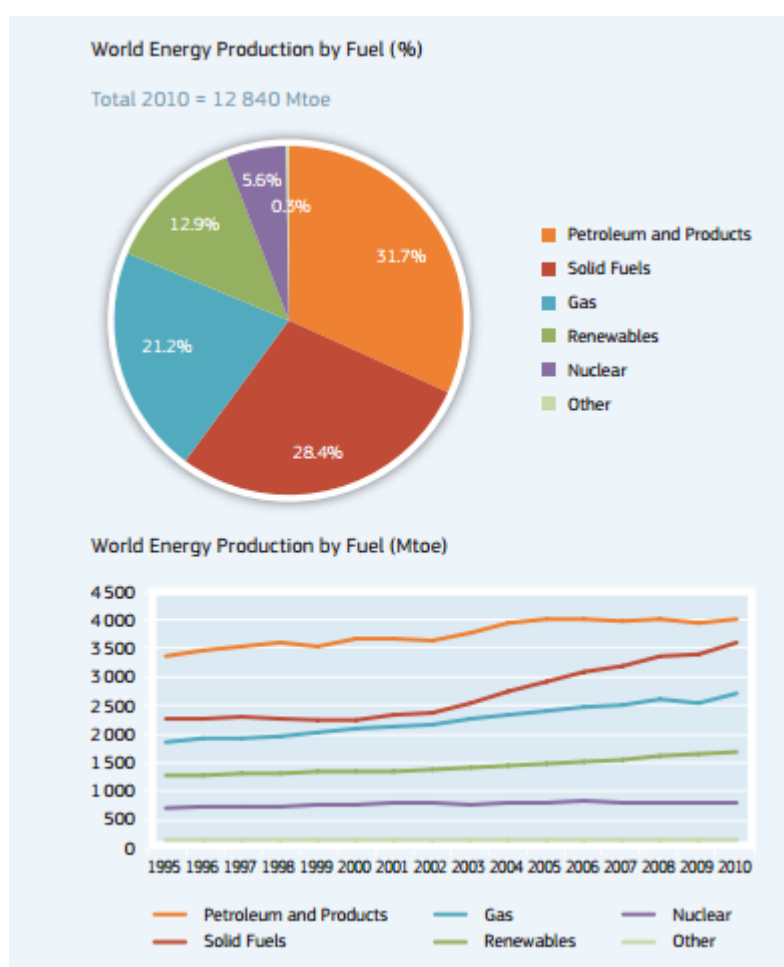


Figura 1.1. Produção de Energia mundial por combustível [8]

Em termos primordiais, a utilização de biocombustíveis em motores diesel foi levada a cabo pelo engenheiro Rudolf Diesel em 1892. [9]

Os biocombustíveis consistem em combustíveis obtidos a partir da biomassa, ou seja, de fontes renováveis, como são por exemplo produtos vegetais ou compostos de origem animal. [10]

Devido à problemática cada vez mais urgente do esgotamento dos combustíveis fósseis, é amplamente divulgada a crescente pesquisa na área de obtenção e utilização de biocombustíveis.

Segundo o decreto de lei nº 62 de 2006, os biocombustíveis são classificados em dez categorias: bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, bio éter dimetilico, bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico), bio-MTBE (bio éter metil-ter-butílico), biocombustíveis sintéticos, biohidrogénio, óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas. [11]

Os biocombustíveis podem ainda classificar-se em biocombustíveis primários e secundários, segundo a figura 1.2: [12]

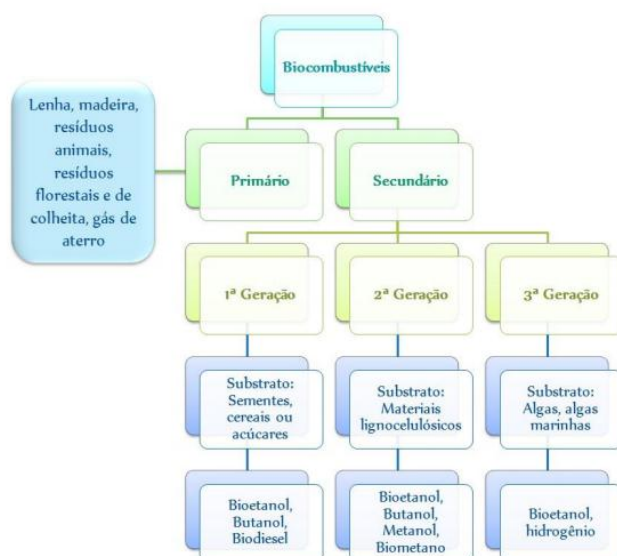


Figura 1.2. Classificação dos biocombustíveis [12]

Os biocombustíveis primários não carecem de uma etapa de processamento, ao passo que os secundários necessitam dessa etapa com vista a preparar a matéria-prima. [12]

Os biocombustíveis de primeira geração utilizam tecnologias convencionais para a sua produção, sendo produzidos fundamentalmente a partir de alimentos e culturas oleaginosas como beterraba, cana-de-açúcar, milho, óleos vegetais e animais. [13]

Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos utilizando-se tecnologias que convertem a biomassa lignocelulósica, designadamente resíduos agrícolas e florestais. [12]

Os biocombustíveis de terceira geração referem-se fundamentalmente a biocombustíveis derivados de algas, que são capazes de rendimentos muito elevados. [14]

A utilização dos biocombustíveis apresenta vantagens em diversos âmbitos. Assim sendo, a nível do impacto ambiental, ocorre a redução de emissão de gases com efeito de estufa e outros poluentes atmosféricos. No aspecto político, a grande vantagem consiste em tornar os países mais independentes dos fornecedores de petróleo. No que diz respeito aos subprodutos obtidos, produzem-se uma série de resíduos e subprodutos industriais, os quais podem contribuir para a viabilidade económica da produção de biodiesel. A nível da diversidade das fontes, a grande variedade de fontes bioenergéticas como matéria-prima para os biocombustíveis constitui uma mais valia no que diz respeito à sua produção. Ao nível do impacto social pode ocorrer uma contribuição significativa para a geração de empregos no sector primário. Por último, a utilização de biocombustíveis faz face à diminuição das reservas de petróleo, além de serem de fácil aplicação. [15]

Não obstante as inúmeras vantagens do recurso a biocombustíveis, apresenta como desvantagens o aumento dos custos dos bens alimentares, bem como o aumento das áreas de produção. [15]

Os biocombustíveis líquidos mais comuns são o biodiesel e o bioetanol ou o seu derivado. [16]

1.2.1. Produção do biodiesel

Recentemente, energias alternativas, por exemplo, energia proveniente de H_2 e biodiesel têm sido investigadas no mundo, devido à crise energética. O biodiesel constitui um desses combustíveis alternativos, que pode ser produzido a partir de recursos renováveis. [3] [4]

Existem quatro vias primárias para produzir o biodiesel: uso directo e mistura, microemulsões, cracking térmico (pirólise) e transesterificação. [1]

Assim, a pirólise ou cracking térmico, consiste num método em que uma substância é convertida noutra através da aplicação de calor, mediante a adição de um catalisador na ausência de ar ou oxigénio. [16]

Por sua vez, uma microemulsão é definida como uma dispersão de um equilíbrio coloidal de microestruturas fluidas isotrópicas com dimensões na ordem de 1-150 nm formadas espontaneamente por dois líquidos imiscíveis. [17]

Quanto ao uso directo e mistura, pode usar-se tanto óleo vegetal directamente ou misturado com diesel tradicional. [18]

A transesterificação consiste de um modo geral numa reacção entre um óleo e um álcool para formar ésteres e glicerol e tem por objectivo a diminuição da viscosidade do biocombustível. [18]

O método mais utilizado, consiste na transesterificação, uma vez que a operação pode decorrer em condições operatórias não muito extremas e consegue alcançar bons rendimentos na conversão em biodiesel. [1]

1.2.2. Características do biodiesel

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) produzida a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível. [11]

Estes ésteres metílicos de ácidos gordos, podem ser obtidas através da reacção de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool na presença de um catalisador apropriado. [19]

O biodiesel consiste efectivamente numa alternativa ao diesel de petróleo, sendo renovável e não tóxico. [20]

Algumas das propriedades do biodiesel e do diesel em comparação com as condições padrão, são apresentadas na figura 1.3:

Properties	ASTM test	Diesel	Karanja oil	Biodiesel
Viscosity at 30 °C (cSt)	D0445-04E02	3.06	69.6	5.72
Density (kg m ⁻³)	D1298-99R05	860	911	885
Flash point (°C)	D0093-02A	76	230	170
Pour point (°C)	D0097-05A	-16	-3	-6
Cloud point (°C)	D2500-05	-10	0	-2
Carbon residue (%)	D0524-04	0.1	0.71	0.4
Ash content (%)	D0482-03	0.01	0.04	0.02
Sulfur content (%)	D129-00R05	0.05	-	0.02
Calorific value (kJ/kg)	-	42,490	38,416	37,425
Cetane number	D613-84	50	39	48

Figura 1.3. Propriedades do diesel versus biodiesel

As vantagens da utilização do biodiesel prendem-se fundamentalmente com:

- O biodiesel ser um recurso renovável;
- O biodiesel ser degradável e poder ser decomposto em condições naturais;
- O biodiesel não ser prejudicial em termos ambientais.

No que diz respeito às desvantagens da sua utilização, pode referir-se que:

- O biodiesel derivado de óleos vegetais, contém mais compostos insaturados do que o petro diesel, que são facilmente sujeitos à oxidação;
- O biodiesel é ainda mais caro, neste momento. [21]

1.3. Transesterificação

A transesterificação, corresponde a uma reacção entre um álcool e um óleo ou gordura, originando outro álcool. É um processo reaccional semelhante à hidrólise, exceptuando que os produtos da reacção vão ser constituídos por um álcool em vez de água. [22]

A transesterificação representa uma das formas viáveis para a obtenção do biodiesel e apresenta como algumas vantagens: [1]

- Obtenção de índice de cetano mais elevado;
- Menores emissões;
- Eficiência da combustão mais elevada;
- Renovabilidade

A reacção geral de transesterificação pode ser representada como se encontra na figura 1.4:

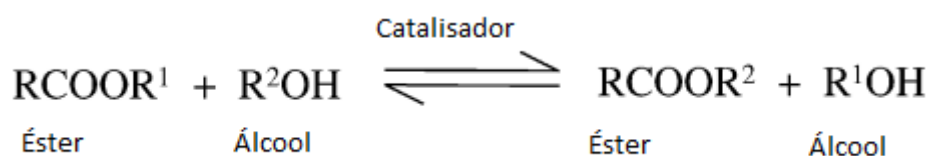


Figura 1.4. Reacção geral de transesterificação. Adaptado de [23]

O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo e as suas vantagens químicas e físicas. [22]

Este processo tem sido utilizado por forma a reduzir a grande viscosidade dos triglicéridos. [23]

Caso o metanol seja o álcool utilizado no processo, este processo é chamado de metanólise. [23]

A transesterificação dos triglicéridos, produz glicerol e FAME (ésteres metílicos de ácidos gordos), tal como pode ser observado na figura 1.4. [23]

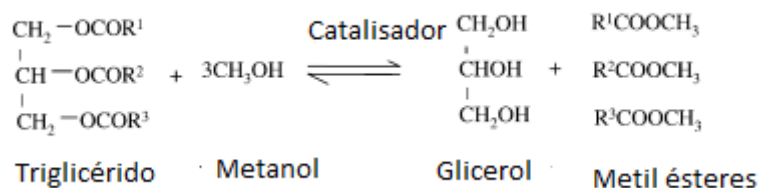


Figura 1.5. Esquema geral da reacção de transesterificação. Adaptado de [23]

A reacção consiste num conjunto de reacções reversíveis e consecutivas, como esquematizado na figura 1.6. [22]

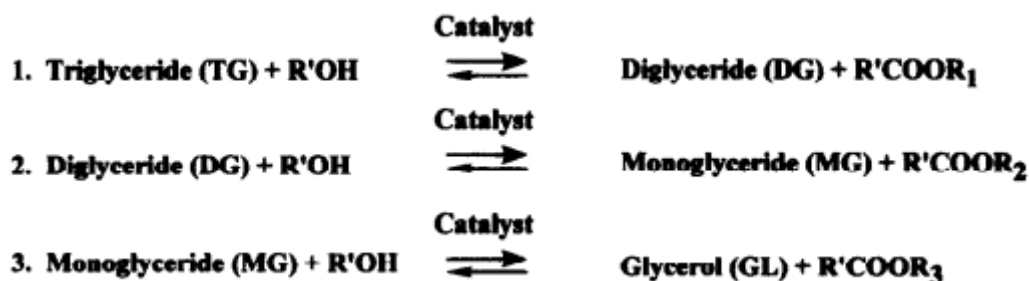


Figura 1.6. Grupo das três reacções consecutivas e reversíveis da transesterificação [22]

O primeiro passo corresponde à conversão dos triglicéridos em diglicéridos, seguindo-se a conversão dos diglicéridos em monoglicéridos e finalmente ocorre a conversão dos monoglicéridos em glicerol. [22]

Desta forma, ocorre a formação de um éster metílico por cada glicérido que reage em cada passo. [22]

Embora a reacção de transesterificação seja reversível e necessite essencialmente da mistura dos reagentes para ocorrer, a presença de um catalisador acelera o seu processo reacional. [23]

Os catalisadores básicos são mais activos e permitem a obtenção de um maior rendimento, no que diz respeito à reacção de transesterificação. [24]

Deste modo, quanto ao mecanismo da transesterificação de óleos vegetais com catalisadores básicos, sabe-se que estão envolvidos quatro passos (figura 1.7). O primeiro passo corresponde à reacção de uma base com um álcool, produzindo um alcóxido e um catalisador protonado. O segundo passo é o ataque nucleófilo do alcóxido no grupo carbonilo do triglicérido, dando origem a um intermediário tetraédrico. O terceiro passo envolve a formação de um éster e o

correspondente anião do diglicérido. Finalmente, no último passo ocorre a desprotonação do catalisador, que fica disponível para reagir com uma segunda molécula do álcool, gerando um novo ciclo catalítico. Os diglicéridos e os monoglicéridos são convertidos numa mistura de ésteres e glicerol. [24]

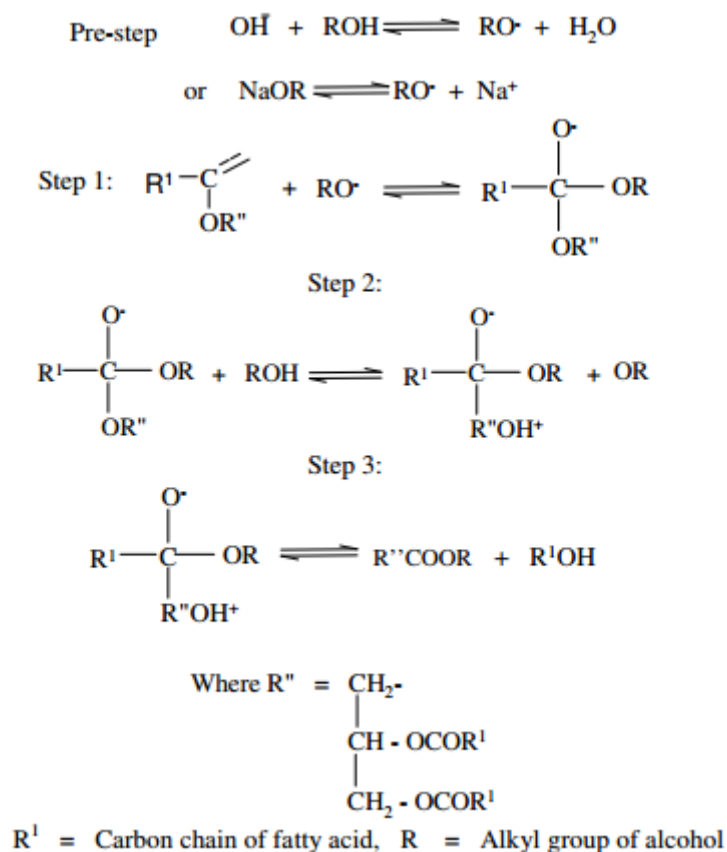


Figura 1.7. Mecanismo da transesterificação catalítica básica [24]

O processo de transesterificação pode ser afectado por diversos factores dependendo das condições reaccionais utilizadas: [23]

- Efeito de ácidos gordos livres e humidade;
- Tipo de catalisador e concentração;
- Rácio molar álcool: óleo e tipo de álcool;
- Efeito do tempo de reacção e temperatura;
- Intensidade da mistura;
- Efeito do uso de co-solventes orgânicos;

1.4. Catálise heterogénea

Como definição, “ *Catálise* é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria- o *catalisador* – aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo”. [25]

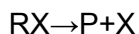
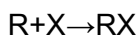
Um grande número de processos químicos são catalíticos e a maioria emprega catalisadores sólidos. [25]

A catálise pode ser classificada em três grandes categorias:

- Catálise homogénea: quando o catalisador e os reagentes se encontram dispersos na mesma fase
- Catálise heterogénea: quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases distintas
- Catálise enzimática: tem carácter intermédio entre os dois anteriores, sendo que o catalisador é uma macromolécula (enzima) que por um lado podemos considerar dispersa em conjunto com os reagentes gerando uma só fase, mas que já é suficientemente grande para se considerarem centros activos na sua superfície. [25]

Na catálise heterogénea, a reacção química ocorre na interface entre as fases. Neste tipo de catálise, são possíveis diversas combinações de fases, porém geralmente o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se encontram distribuídos por uma ou mais fases fluidas. [25]

Considere-se a reacção $R \rightarrow P$, com uma velocidade relativamente pequena. Na presença da substância X, pode tornar-se possível um outro mecanismo reacional, que inclui o intermediário RX:



Caso o processo se revele significativamente mais rápido, X é um catalisador. Sendo assim, a reacção catalítica consiste numa sequência fechada de etapas elementares, semelhantes à propagação numa reacção em cadeia. [25]

Pode ser observado o processo em que intervém a espécie intermediária RX, comparativamente ao que não utiliza o catalisador X, e a energia despendida diminui substancialmente. Figura 1.8

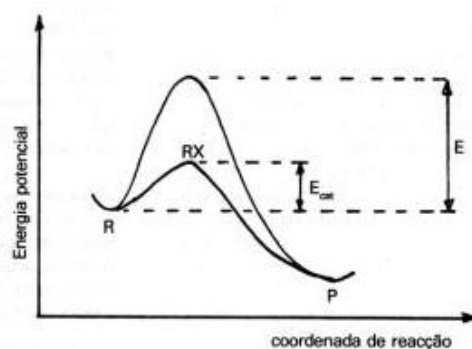


Figura 1.8. Comparação do mecanismo catalítico e não catalítico da reação $R \rightarrow P$

Os catalisadores podem ser materiais altamente complexos. Uma das dificuldades que podem surgir no que diz respeito aos estudos catalíticos consiste em relacionar o comportamento catalítico de um dado material e as suas respectivas propriedades. [26]

Uma classificação mais abrangente dos catalisadores encontra-se na figura 1.9.

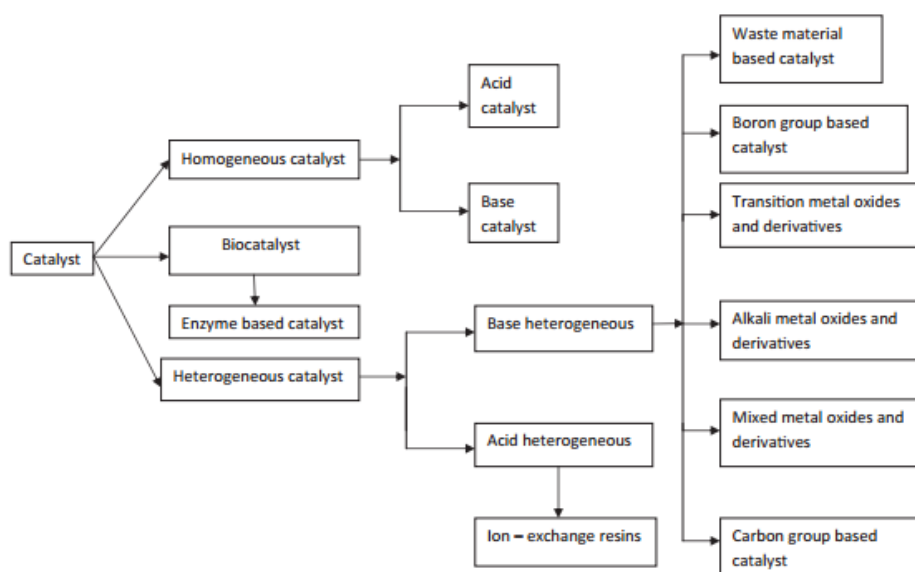


Figura 1.9. Classificação dos catalisadores

1.4.1. Caracterização textural dos catalisadores

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem grande importância do ponto de vista prático, uma vez que a dimensão das partículas e a sua porosidade, têm uma influência sobre o número e acessibilidade dos centros activos. [26]

Portanto, a determinação da caracterização da textura de um catalisador em termos da área específica, volume poroso ou diâmetro dos poros torna-se determinante. [26]

Os poros dos sólidos e portanto também de catalisadores sólidos, podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro, tal como pode ser consultado na tabela 1.1: [27]

Tabela 1.1. Classificação dos poros segundo o seu diâmetro [27]

Classificação	Diâmetro dos poros (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Para serem obtidas informações acerca da área específica e da estrutura porosa de um catalisador, a construção de uma isotérmica de adsorção torna-se fundamental, visto que a sua forma revela muitos detalhes acerca da estrutura do catalisador. [27]

O formato da isotérmica é função do tipo de porosidade do catalisador: a figura 1.10 mostra os seis tipos de isotérmicas. [27]

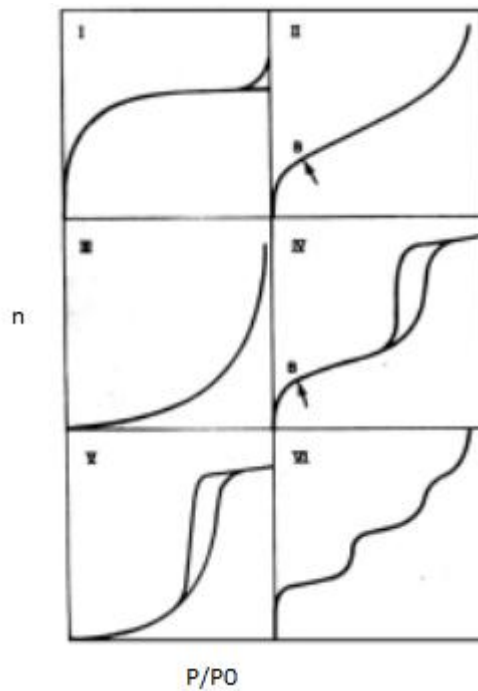


Figura 1.10. Isotérmicas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI [33]

De um modo genérico, as principais características inerentes a cada uma das isotérmicas são:

- Tipo I: É também designada por isotérmica de Langmuir, típica da adsorção em sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, por exemplo carvões activados e peneiros moleculares;
- Tipo II: É normalmente encontrada em estruturas constituídas por macroporos ou em sólidos não porosos;
- Tipo III: É relativamente rara, ocorrendo em sólidos não porosos ou macroporosos;
- Tipo IV: É encontrada em grande parte dos materiais porosos, observando-se frequentemente um fenómeno de histerese, associado à condensação nos poros;
- Tipo V: É semelhante à isotérmica tipo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 . É pouco frequente;
- Tipo VI: É uma isotérmica em degraus, ocorrendo em superfícies uniformes não porosas, representando uma adsorção camada a camada. [25] [27]

1.4.2. Catálise heterogénea para a produção do biodiesel

O biodiesel é convencionalmente produzido via transesterificação de óleos vegetais usando catalisadores homogéneos, como por exemplo, NaOH, KOH e NaOCH₃. [4] [19] [28]

O processo catalítico homogéneo da síntese de biodiesel apresenta contudo alguns inconvenientes, nomeadamente uma inevitável utilização de água de lavagem para a remoção de resíduos catalíticos, além do catalisador não ser reutilizável. Assim sendo, o uso de catalisadores homogéneos requiere custos operacionais adicionais. [4] [19] [28]

A água de lavagem está envolvida no processo de saponificação aquando da aplicação da fase homogénea para produzir o biodiesel, que dificulta os processos de separação e reutilização do catalisador. São formadas emulsões estáveis, o que leva a um grande uso de água no processo de neutralização. [1]

O processo catalítico heterogéneo suprime as falhas do processo catalítico homogéneo, pois o catalisador pode ser facilmente recuperado e potencialmente pode ser reutilizável. Além disso, o passo de neutralização será eliminado. [28]

Alguns dos catalisadores heterogéneos básicos que têm sido recentemente estudados, são o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxidos mistos e hidrotalcites. Contudo, devido à acessibilidade, baixo custo e elevada capacidade para ser reutilizado, o óxido de cálcio é o mais popular. [19]

1.4.3. Catalisadores básicos

Os tipos de catalisadores heterogéneos básicos, encontram-se descritos na figura 1.11. [29]

Table 1. Types of Heterogeneous Basic Catalysts

(1) single component metal oxides
alkaline earth oxides
alkali metal oxides
rare earth oxides
ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂
(2) zeolites
alkali ion-exchanged zeolites
alkali ion-added zeolites
(3) supported alkali metal ions
alkali metal ions on alumina
alkali metal ions on silica
alkali metal on alkaline earth oxide
alkali metals and alkali metal hydroxides on alumina
(4) clay minerals
hydrotalcite
chrysotile
sepiolite
(5) non-oxide
KF supported on alumina
lanthanide imide and nitride on zeolite

Figura 1.11. Tipos de catalisadores heterogéneos básicos [29]

Actualmente, podem ser distinguidas algumas classes de catalisadores básicos, dependendo da forma como são sintetizadas. Assim sendo, uma primeira categoria inclui óxidos sólidos não modificados, isto é, óxidos básicos, nomeadamente, óxidos alcalino-terrosos como MgO ou CaO e Al₂O₃ ou ZrO₂. [29]

Um segundo grupo é constituído por óxidos modificados, como os zeólitos.

Os catalisadores utilizados nas reacções de transesterificação podem ser divididos em catalisadores homogéneos e heterogéneos. Óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxidos mistos e hidrotalcites correspondem a um grupo de catalisadores básicos heterogéneos estudados recentemente. Não obstante, por causa da elevada actividade, acessibilidade, custo reduzido e elevada propensão para ser reutilizado, o óxido de cálcio tem-se revelado o mais popular. [19]

1.4.4.Catalisadores básicos obtidos de resíduos industriais

O custo associado à produção de um catalisador, pode constituir um factor crítico na sua aplicação industrial. [5]

A utilização de resíduos como materiais para a síntese de catalisadores pode não só eliminar os resíduos, como também permite produzi-los com menores custos associados. [4]

Muitos catalisadores básicos heterogéneos têm sido empregues na síntese do biodiesel, sendo que o CaO faz parte de um grupo de catalisadores amigos do ambiente. [4]

Geralmente, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são os precursores na produção de CaO. Além disso, há fontes naturais de cálcio que podem ser obtidas de resíduos, tais como casca de ovo, casca de molusco e ossos. [4]

Estudos recentes descrevem que um catalisador sólido extremamente activo na produção do biodiesel, pode ser obtido apenas pela calcinação das cascas de ovo. [5]

Efectivamente, o uso de casca de ovo como catalisador utilizado para a produção de biodiesel, já foi estudada no âmbito da conversão do óleo de soja. Das análises de diferentes estudos, concluiu-se que o CaO resultante de determinados tratamentos da casca de ovo, consiste na fase activa para esta reacção específica. [7]

Desta forma, as cascas de ovo têm de ser calcinadas, por forma a transformar o carbonato de cálcio em óxido de cálcio, segundo a seguinte reacção: [4]

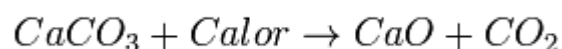


Figura 1.12. Reacção de transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio

Esta transformação só ocorre a temperaturas muito elevadas, acima dos 700 °C. [28]

2. Materiais e métodos

No presente capítulo estão expostos todos os procedimentos e práticas laboratoriais inerentes à realização das várias etapas do trabalho, bem como os reagentes utilizados.

Deste modo, os principais reagentes utilizados foram:

- Casca de ovo moída
- Metanol seco
- Óleo de soja
- Undecano
- N,N-Dimetilformamida (DMF)

Algumas das principais características apontadas, estão descritas na tabela 2.1:

Tabela 2.1. Algumas propriedades dos principais reagentes utilizados

Reagentes	Fabricante	CAS	Massa molar (g/mol)	Fórmula molecular	Pureza/ Composição
Undecano	Sigma-Aldrich	1120-21-4	156,31	C ₁₁ H ₂₄	≥ 99%
DMF	Merck	68-12-2	73,10	C ₃ H ₇ NO	> 99,5%
Metanol		67-56-1	32,04	CH ₄ O	
Óleo de soja	Grupo Sovena				Lípidos-92 g (1L) -

A composição de ácidos gordos presentes no óleo encontra-se na tabela 2.2:

Tabela 2.2. Composição do óleo

Composição do óleo	
	W (%)
C 16:0	11
C 18:0	5
C 18:1	22
C 18:2	52
C 18:3	10

2.1. Preparação do catalisador

2.1.1. Moagem da casca de ovo

A etapa inicial do presente trabalho laboratorial, correspondeu à moagem das cascas de ovo já previamente partidas e preparadas, as quais foram sujeitas à remoção das membranas e lavadas com água destilada e secas no forno por 24 horas.

A moagem decorreu numa primeira fase com o auxílio de um moinho de lâminas (tipo moinho de café), à qual se seguiu uma segunda fase de moagem num moinho de bolas durante 24 horas de modo a que as partículas ficassem com dimensões mais reduzidas.

No final das 24 horas no moinho de bolas, parou-se o processo, transferindo-se as cascas de ovo moídas resultantes para dois frascos (um para posterior calcinação, outro para reserva) numa hotte como protecção aos pós finos resultantes de toda a operação.

O resultado final desta operação corresponde a um pó muito fino de coloração branca. (Figura 2.1)



Figura 2.1. Casca de ovo moída. Imagem experimental.

2.1.2. Preparação e calcinação do catalisador

Foram preparados três grandes grupos de catalisadores, que receberam as designações de ESC1, ESC2 E ESCUS, com base nos seguintes conceitos:

- ESC1: amostra de catalisador que foi calcinada uma única vez
- ESC2: amostras sujeitas a calcinação seguida de hidrólise do óxido de cálcio formado e nova calcinação para converter o hidróxido de cálcio em óxido
- ESCUS: amostras sujeitas ao tratamento no ultrassons

Numa primeira calcinação, que coincide com a preparação do catalisador ESC1, a casca de ovo moída inicial é colocada num forno tubular, sob uma corrente de azoto seco de 180 mL/min com um programa de temperatura de 5°C/min até aos 900°C, permanecendo a esta temperatura durante quatro horas, seguindo-se um arrefecimento de 5°C/min até à temperatura ambiente.

No que diz respeito à preparação dos catalisadores do grupo ESC2, 5 g da amostra ESC1 são suspensas em água destilada, à temperatura ambiente, durante diferentes tempos (1,2,3,4,5,6,7,8,9 horas), sendo posteriormente calcinadas em forno tubular sob corrente de azoto seco (180 mL/min), com o seguinte programa de temperatura: rampa de 5°C/min até 600°C, patamar de 3h a 600°C, rampa de 5°C/min até à temperatura ambiente. O objectivo fundamental prende-se com a criação de porosidade nas partículas do catalisador.

Por sua vez, a preparação dos catalisadores do grupo ESCUS, inclui um tratamento no ultrassons, iniciando-se com a suspensão de 1 g da amostra ESC1, com 25 mL de N,N-Dimetilformamida. A amostra assim preparada é colocada num banho de ultrassons (SELECTA ULTRASONNS-H) durante vários tempos (1,2,3,4,5,6,7 horas). O objectivo fundamental prende-se com a fragmentação das partículas do catalisador. Após o tratamento de ultrassons as amostras foram calcinadas de forma idêntica à descrita para a amostra ESC1.

Assim sendo, os catalisadores que receberam tratamento passam a ser designados de acordo com o registo que se encontra na tabela 2.3:

Tabela 2.3. Designações utilizadas para os catalisadores preparados. São indicados os tempos de tratamento com água no caso das amostras ESC2 e de tratamento com ultrassons, no caso das amostras ESCUS

Nº de horas	Designação de acordo com o método de tratamento	
	Ciclo calcinação-hidrólise-calcinação	Ultrassons
1	ESC2_1h	ESCUS_1h
2	ESC2_2h	ESCUS_2h
3	ESC2_3h	ESCUS_3h
4	ESC2_4h	ESCUS_4h
5	ESC2_5h	ESCUS_5h
6	ESC2_6h	ESCUS_6h
7	ESC2_7h	ESCUS_7h
8	ESC2_8h	
9	ESC2_9h	

2.2. Procedimento da reacção de transesterificação

Após a preparação dos catalisadores, procedeu-se à sua utilização nos ensaios catalíticos.

A montagem experimental consistiu num reactor batch encamisado equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo. Todos os ensaios catalíticos concretizados foram conduzidos sob condições de pressão atmosférica e à temperatura de 60 °C, sendo que o sistema de aquecimento utilizado consistiu num banho termostatzado da marca *Julabo*, modelo ES 07, equipado com um leitor de temperatura mergulhado na mistura reaccional. (Figura 2.2)



Figura 2.2. Montagem experimental para a reacção de transesterificação. Imagem experimental.

Foram concretizados vários ensaios catalíticos, porém na generalidade, o reactor é carregado com 5 mL de óleo de soja, 120 mL de metanol seco, 1 mL de undecano. No que diz respeito às massas de catalisadores introduzidos no reactor, para os testes catalíticos realizados com as amostras do grupo ESC1 e ESC2 a massa introduzida de catalisador no reactor foi de 0,1 g. Para as amostras ESCUS essa quantidade correspondeu a 0,05 g.

Todos os testes catalíticos iniciaram-se com a adição do óleo de soja. Em todos os ensaios catalíticos efectuados, foram recolhidas amostras periodicamente, as quais, após separação do catalisador por centrifugação, foram analisadas por cromatografia gasosa (GC). Para o efeito recorreu-se a um cromatógrafo KONIC HRGC 3000C, equipado com uma coluna BGB-1 de polidimetilsiloxano de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de

espessura de filme, e com um detector de ionização de chama (FID) e injector Split/Splitless, em que o injector operou a 200°C e o detector operou a 350°C. (Figura 2.3)



Figura 2.3. Cromatógrafo utilizado para a análise das amostras. Imagem experimental.

O programa de temperatura utilizado encontra-se descrito na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100°C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Temperatura intermédia	140°C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20°C/min
Temperatura final	320°C

2.3. Caracterização do catalisador

As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores obtidos foram a difracção de raio-X (XRD), a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia electrónica de transmissão (TEM) e a caracterização textural através da adsorção/dessorção de N₂.

2.3.1. Difracção de Raio-X (XRD)

Esta técnica foi utilizada para caracterização dos catalisadores ESC1 e ESCUS_5h, com o objectivo de verificar a influência da calcinação nestes catalisadores, bem como verificar a diminuição do tamanho das partículas constituintes.

Foi utilizado um difractómetro Rigaku D/max III, equipado com uma fonte de radiação Cu K α (λ = 1,5418 Å, 50 kV, 30 mA)

2.3.2. Microscopia electrónica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens TEM das amostras ESCUS_1h, ESCUS_2h, ESCUS_3h, ESCUS_4h e ESCUS_5h foram obtidas com um equipamento Hitachi H-8100 de 200 kV, o qual, em simultâneo, efectuou as análises EDS, para duas das amostras, com um tempo de aquisição de 2s.

2.3.3. Análise textural (área de BET e volume poroso)

Esta técnica foi aplicada aos catalisadores ESC2_1h, ESC2_3h, ESC2_5h, ESC2_6h, ESC2_7h e ESC2_9h. A técnica empregada consistiu na adsorção de azoto a 77K.

Após serem obtidas as isotérmicas, foram aplicados os modelos de BET, Langmuir, BJH e t-plot, a fim de obter informações relativas à porosidade, área específica e distribuição do tamanho de poros.

A técnica empregada consistiu na adsorção de azoto a 77K, recorrendo-se a um equipamento ASAP 2010, V1.01B Micrometrics.

3. Resultados e discussão

3.1. Difracção de Raios-X (XRD)

A difracção de raio X foi efectuada para os catalisadores ESC1 e ESCUS_5h, tal como é mostrado nas figuras 3.1. e 3.2.

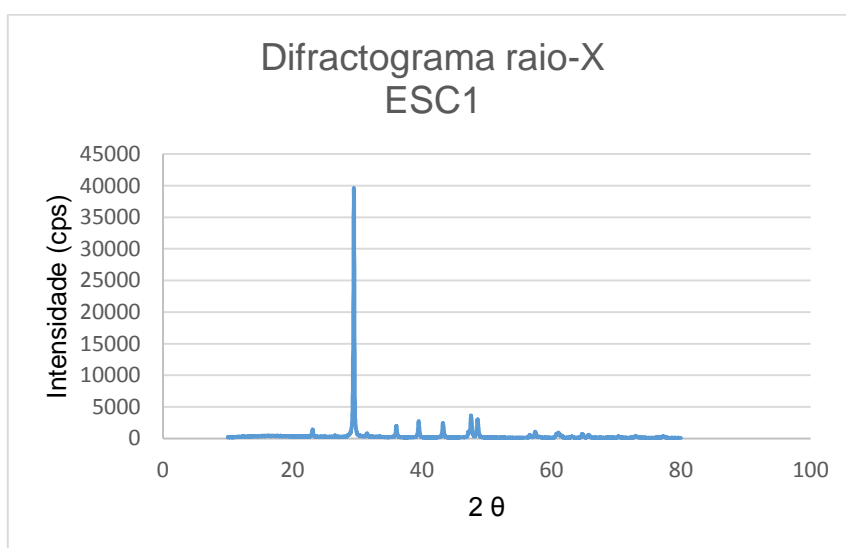


Figura 3.1. Diffractograma de Raio- X do catalisador ESC1

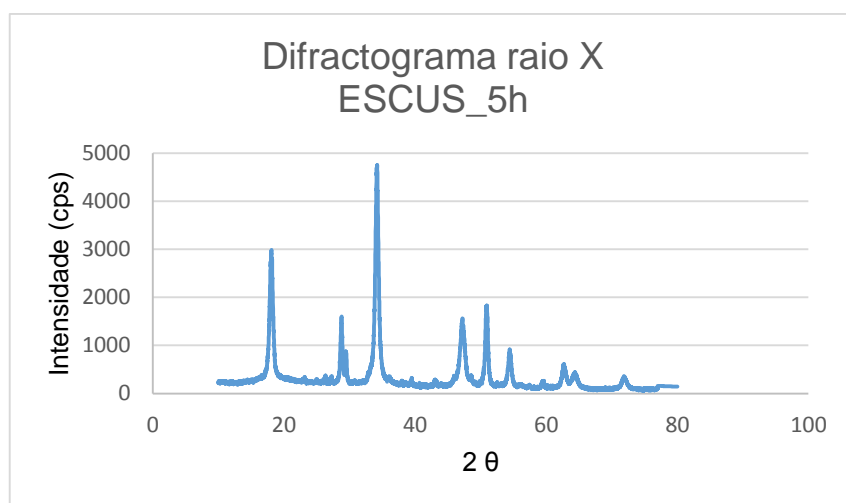


Figura 3.2. Diffractograma de Raios-X do catalisador ESCUS_5h

A análise dos difractogramas representados nas figuras 3.1 e 3.2 permite identificar alguns dos picos característicos do óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3).

Na figura 3.1, onde se encontra o difractograma realizado à amostra ESC1 é possível identificar alguns picos característicos de CaCO_3 , caracterizados pelas reflexões a $2\theta=29,37; 39,38$. [30] Nesta amostra catalítica é presumível a presença de algumas impurezas, evidenciada pela existência de outros picos, não identificáveis como sendo os picos característicos de Ca(OH)_2 , CaCO_3 ou CaO .

Por sua vez, a figura 3.2, onde se encontra o difractograma realizado à amostra ESCUS_5h permite identificar picos característicos de Ca(OH)_2 , a reflexões $2\theta= 28,71; 34,08; 47,14; 50,8$. Além destes, foi possível identificar também um pico característico de CaCO_3 em $2\theta=29,37$. Os picos não assinalados podem ser presumivelmente impurezas. [30]

É de esperar que a amostra ESCUS_5h tenha partículas de menores dimensões e mais fragmentadas em relação à amostra inicial ESC1, que não recebeu qualquer espécie de tratamento exceptuando a calcinação. Este facto pode ser confirmado pela menor largura dos picos mostrada na figura 3.1, o que indica uma maior dimensão das partículas presentes nesta amostra.

Outra das análises comparativa dos difractogramas que pode ser feita é em relação à eficiência da calcinação. Segundo a informação revelada pelo difractograma, na amostra ESC1 a calcinação é mais incompleta do que na amostra ESCUS_5h, uma vez que naquela aparecem como dominantes os picos característicos do CaCO_3 , composto esse que se pretendia transformado durante a calcinação. [31]

3.2. Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permite proceder à identificação da composição elementar de uma determinada amostra. Foram analisadas por esta técnica os catalisadores ESCUS_3h e ESCUS_5h, como se pode observar na figura 3.3 e na figura 3.4.

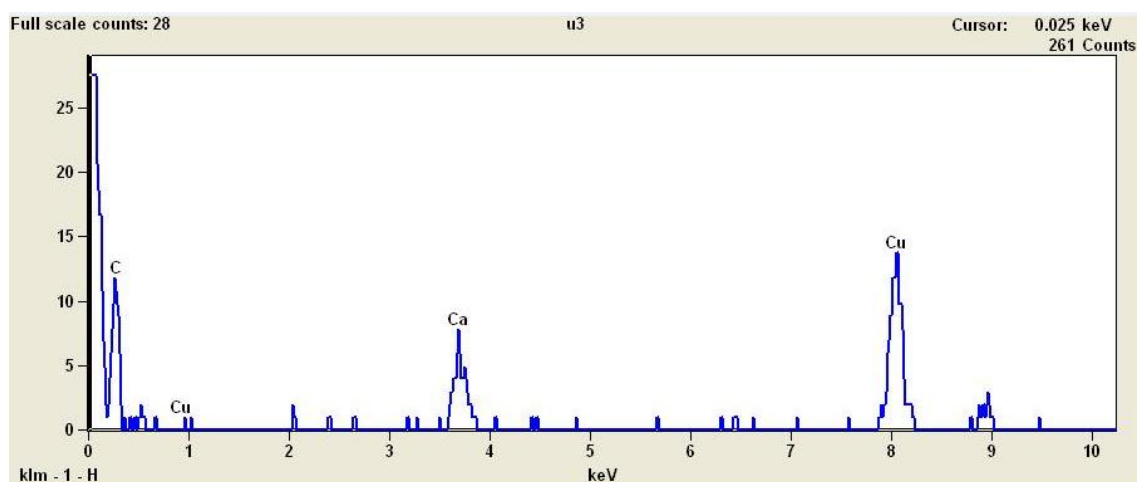


Figura 3.3. Espectro EDS do catalisador ESCUS_3h

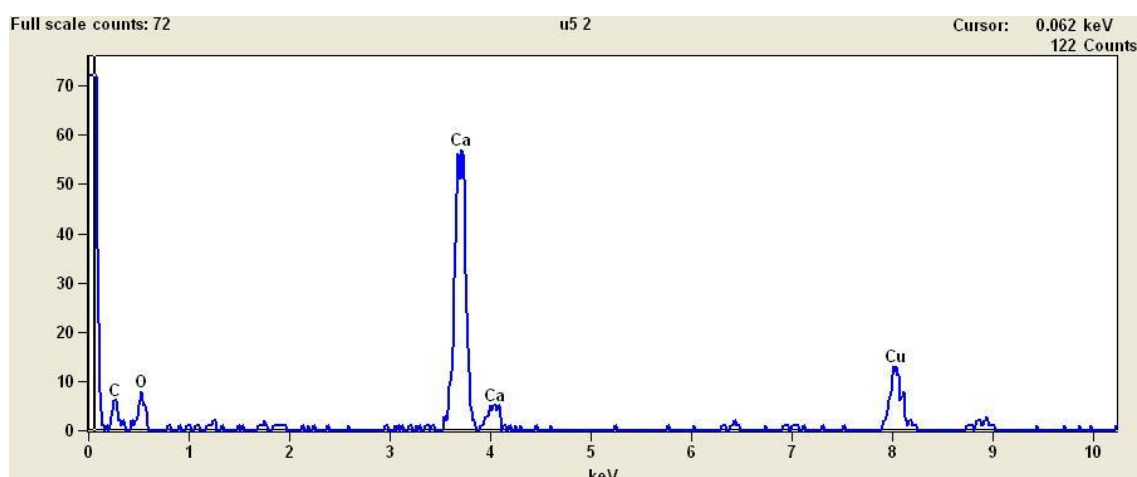


Figura 3.4. Espectro EDS do catalisador ESCUS_5h

Ambos os espectros possuem picos de cálcio, oxigénio, carbono e cobre. O cálcio, o oxigénio e o carbono provêm do CaCO_3 . O cobre provém da constituição da casca de ovo, que, para além do cálcio contém também outros metais. [32] [33]

A análise do espectro da figura 3.3, revela a presença de um pico de carbono importante, o que sugere a existência de CaCO_3 na amostra analisada, e portanto uma calcinação incompleta. No espectro da figura 3.4, o pico de carbono é menos intenso, enquanto que o do cálcio é mais intenso, o que pode revelar uma calcinação mais eficiente, quando comparada com a mesma análise feita para o catalisador ESCUS_3h. [33]

3.3. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

As amostras dos catalisadores ESCUS_1h, ESCUS_2h, ESCUS_3h, ESCUS_4h e ESCUS_5h foram analisadas por TEM, por forma a visualizar a forma e o tamanho das nanopartículas geradas aquando da sujeição ao tratamento no ultrassons. Alguns desses micrográficos encontram-se expostos na figura 3.5.

A sujeição ao ultrassons promoveu uma efectiva redução de partículas, tal como pode ser observado pela figura 3.5.

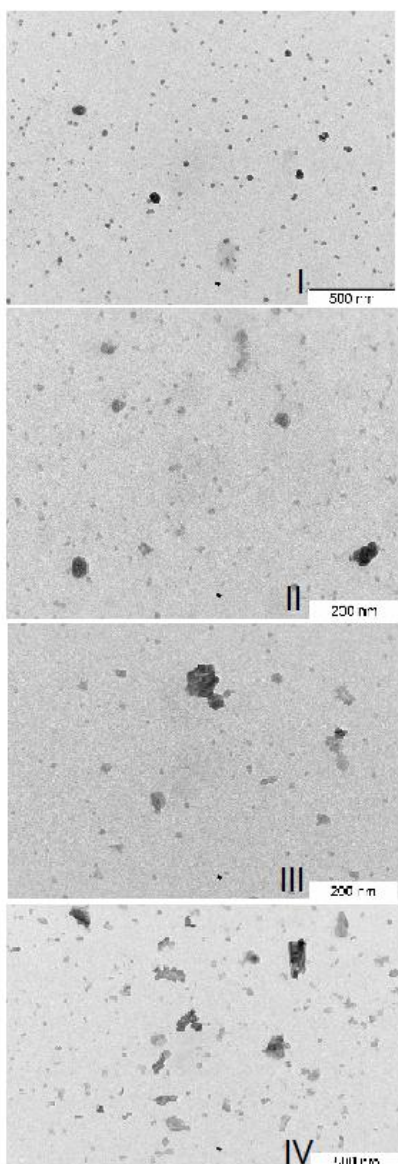


Figura 3.5. Micrográficos TEM I) ESCUS_2h; II) ESCUS_3h; III) ESC2_4h; IV) ESC2_5h

Os micrográficos comprovam a eficiência do método utilizado para a fragmentação das partículas constituintes do catalisador ESC1, criando os diferentes catalisadores ESCUS. Ou seja, efectivamente foram criadas nanopartículas.

Na amostra ESCUS_2h, a população de partículas de dimensões mais reduzidas está mais concentrada. Esta amostra apresenta partículas de dimensões na ordem dos 10,4 nm. (Figura 3.5 I)

A amostra ESCUS_3h revela uma crescente concentração da população das partículas de menor dimensão na ordem dos 10 nm. (Figura 3.5 II)

A amostra ESCUS_4h revela partículas de dimensão na ordem dos 10 nm. (Figura 3.5 III)

Já na amostra ESCUS_5h, existem algumas partículas de dimensões na ordem dos 6,25 nm, ainda que não muito concentradas. (Figura 3.5 IV)

.

3.4. Análise textural (Área de BET e distribuição do tamanho de poros)

Foram construídas isotérmicas de adsorção/dessorção em N₂ para as amostras de ESC 2. Assim sendo, e a título exemplificativo apresenta-se na figura 3.6 a isotérmica de adsorção/dessorção de ESC2_1h.

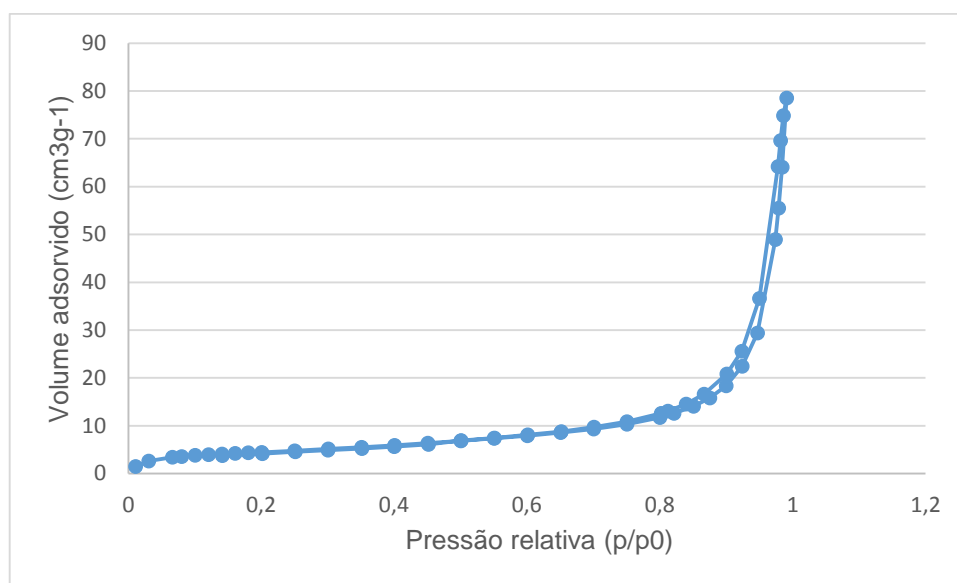


Figura 3.6. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_1h

Todas as isotérmicas construídas aparentam ser do tipo II, apesar de apresentarem uma possível histerese, o que indica já não serem de tipo II puro. O fenómeno de histerese, estando associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, pode indicar que a indução de porosidade foi bem sucedida.

Os resultados obtidos na análise textural podem ser tabelados, como se encontra na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Área Langmuir, área externa, diâmetro médio dos poros, volume poroso total para as amostras ESC2_1h, ESC2_3h, ESC2_5h, ESC2_6h, ESC2_7h e ESC2_9h

Amostra	Área Langmuir (m ² g ⁻¹)	Área externa (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume Poroso Total (m ³ g ⁻¹)
ESC2_1h	22,72	15,44	237,59	3,86x10 ⁻⁷
ESC2_3h	27,78	20,95	173,31	3,41x10 ⁻⁷
ESC2_5h	18,23	12,27	279,63	3,65x10 ⁻⁷
ESC2_6h	23,41	17,59	194,38	3,23x10 ⁻⁷
ESC2_7h	25,81	20,09	195,73	3,56x10 ⁻⁷
ESC2_9h	25,45	19,01	150,28	3,82x10 ⁻⁷

O aumento do número de horas de tratamento com água, deveria aumentar o volume poroso. Essa tendência não é verificada com os catalisadores preparados experimentalmente e que foram sujeitos a esta análise. Aliás, como pode ser observado o volume poroso total mantém-se ligeiramente constante. A porosidade criada não foi assim tão extensa, e não ocorreu um aumento desta com o número de horas de hidratação a que a amostra foi submetida.

Quanto à área de superfície, é observada uma ligeira tendência crescente com o aumento do número de horas de hidratação.

O catalisador que possui uma maior área externa corresponde ao catalisador ESC2_3h, como se pode reter pela análise da tabela 3.1. Além disso, este catalisador possui menor tamanho de poros.

A distribuição do tamanho de poros das amostras ESC2_3h e ESC2_7h encontra-se na figura 3.7.

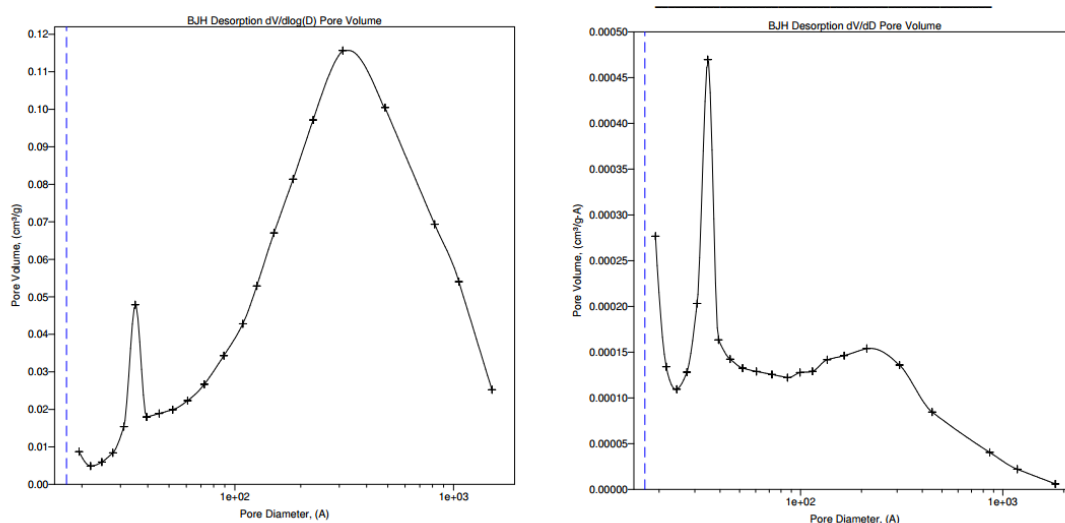


Figura 3.7. Curva de distribuição do tamanho de poros para o catalisador ESC2_3h e ESC2_7h

Realmente, para a generalidade das curvas de distribuição do tamanho de poros ocorre uma distribuição mais larga na zona mesoporosa, com o aumento das horas de tratamento a que o catalisador foi sujeito, embora a aparência das curvas se revele ligeiramente igual.

Para o caso específico da figura 3.7. essa tendência não foi experimentalmente verificada, pois existe uma maior concentração de poros na amostra ESC2_3h comparativamente à amostra ESC2_7h, facto confirmado por uma distribuição mais larga na zona mesoporosa para a amostra ESC2_3h.

3.5. Testes catalíticos

Todos os testes catalíticos realizados foram conduzidos na presença de um largo excesso de metanol comparativamente ao óleo de soja, por forma a conseguir-se a irreversibilidade aparente das reacções de transesterificação.

Nos primeiros testes catalíticos realizados, utilizou-se o catalisador ESC1, cuja curva cinética calculada ajustada aos pontos experimentais se encontra na figura 3.8.

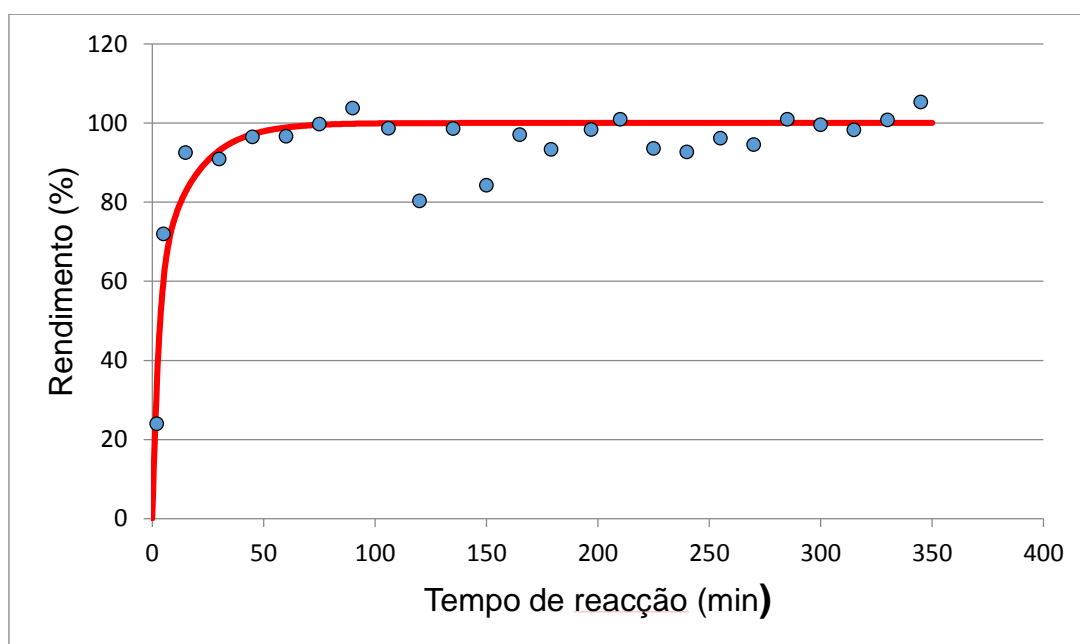


Figura 3.8. Curva cinética ajustada aos pontos experimentais para a amostra ESC1

A análise da figura 3.8. confirma que o catalisador ESC1 é de facto muito activo na transesterificação de triglicéridos.

A actividade catalítica foi avaliada mediante o cálculo da velocidade máxima ($r_{\text{máx}}$) para as amostras de ESC1, ESC2 e ESCUS.

O tratamento dos dados para o teste catalítico concretizado com a amostra ESC1, permitiu obter um valor de actividade expressa em termos de velocidade máxima de aproximadamente 0,029 mol/g.min, o que corresponde a uma actividade catalítica muito superior à obtida com outros catalisadores básicos heterogéneos. [2] [34]

De acordo com o modelo cinético que foi aplicado, a velocidade foi calculada mediante a equação,

$$r = \frac{V}{W} \times \frac{d[FAME]}{dt}$$

onde V representa o volume da mistura reaccional e W representa a massa inicial de catalisador introduzida no reactor.

A figura 3.8. confirma a actividade do catalisador ESC1 para a transesterificação do óleo de soja, apresentando um bom rendimento ao fim de cerca de 5 horas de reacção.

Passando agora à análise do comportamento catalítico dos catalisadores do grupo ESC2, as curvas cinéticas obtidas após o ajuste dos pontos experimentais para os testes catalíticos do grupo ESC2 encontram-se na figura 3.9.

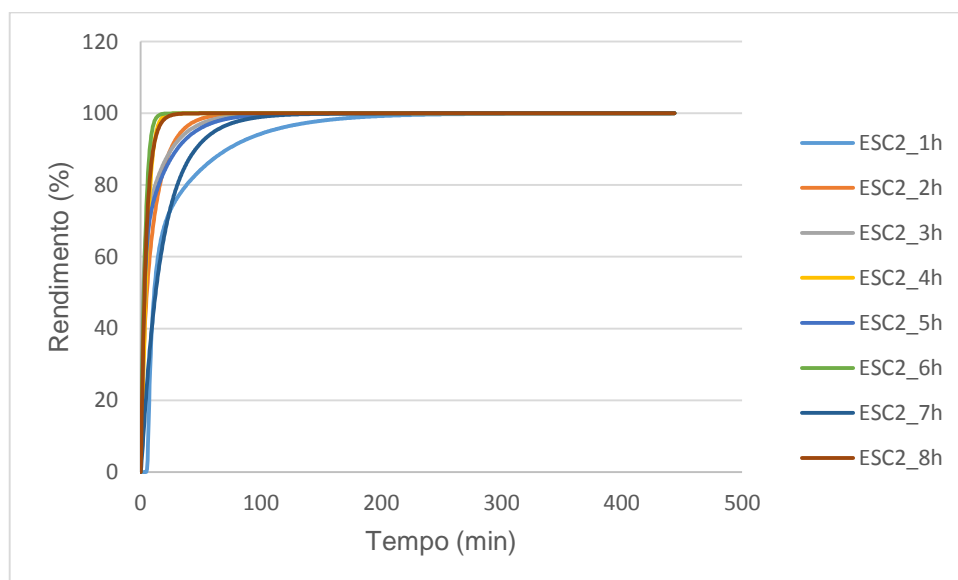


Figura 3.9. Curvas cinéticas ajustadas aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESC2

Assim sendo, para o grupo de amostras de ESC2, as curvas cinéticas, obtidas do modelo de ajuste são semelhantes à da figura 3.8.

Deste modo, a comparação da actividade catalítica foi efectuada mediante o cálculo da velocidade máxima, $r_{\text{máx}}$, sendo mostrada na figura 3.10.

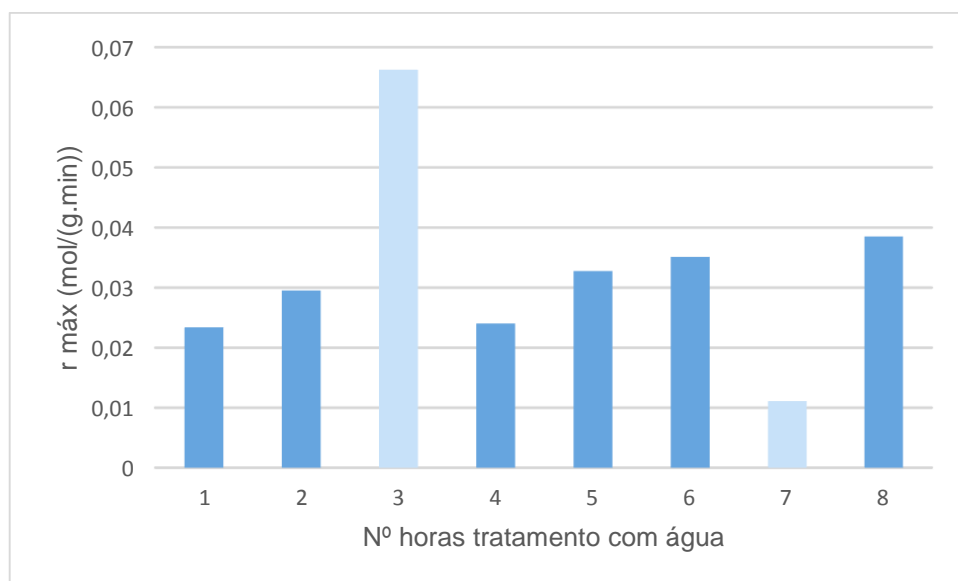


Figura 3.10. Comparação das actividades catalíticas para o grupo ESC2

A análise comparativa do gráfico permite perceber a tendência relativamente crescente da actividade catalítica, com o aumento do número de horas de tratamento com água. As excepções são para os catalisadores ESC2_3h e ESC2_7h, que apresentam valores díspares de $r_{\text{máx}}$, relativamente à tendência crescente de $r_{\text{máx}}$.

A análise textural permite apenas a confirmação da existência e da formação de poros, ainda que o volume de poros permaneça constante com o aumento das horas de hidratação.

O aumento da actividade catalítica dos catalisadores do grupo ESC2, manifestada com o crescente número de horas de tratamento, pode ainda dever-se ao ligeiro aumento da área superficial, o que facilita o acesso das moléculas de reagente aos centros activos.

Pode fazer-se ainda uma comparação da actividade catalítica da amostra ESC2_1h e da amostra ESC1, cujas actividades expressas em $r_{\text{máx}}$ são respectivamente, 0,030 e 0,029 mol/g.min. Ou seja, revelam uma actividade semelhante, o que permite comentar que uma hora não cria muita porosidade, mantendo-se a amostra ESC2_1h não porosa ou com macroporos.

O catalisador ESC2_3h revela aparentemente uma grande actividade catalítica quando comparado com as outras amostras. Este catalisador foi também aquele em que foram identificados poros de menores dimensões, o que sugere que com poros de menores dimensões os centros activos estarão mais acessíveis e consequentemente a actividade catalítica é maior.

O catalisador ESC2_7h revela aparentemente uma actividade catalítica deficiente, facto que pode ser justificado pela menor criação e concentração de mesoporos.

O cruzamento da informação da actividade catalítica dada pela figura 3.9, com a informação dada pela figura 3.7 sugere que o aumento de mesoporos existentes na amostra do catalisador leva a um aumento da actividade catalítica.

As curvas cinéticas obtidas após o ajuste dos pontos experimentais para o grupo de amostras ESCUS são mostradas na figura 3.11.

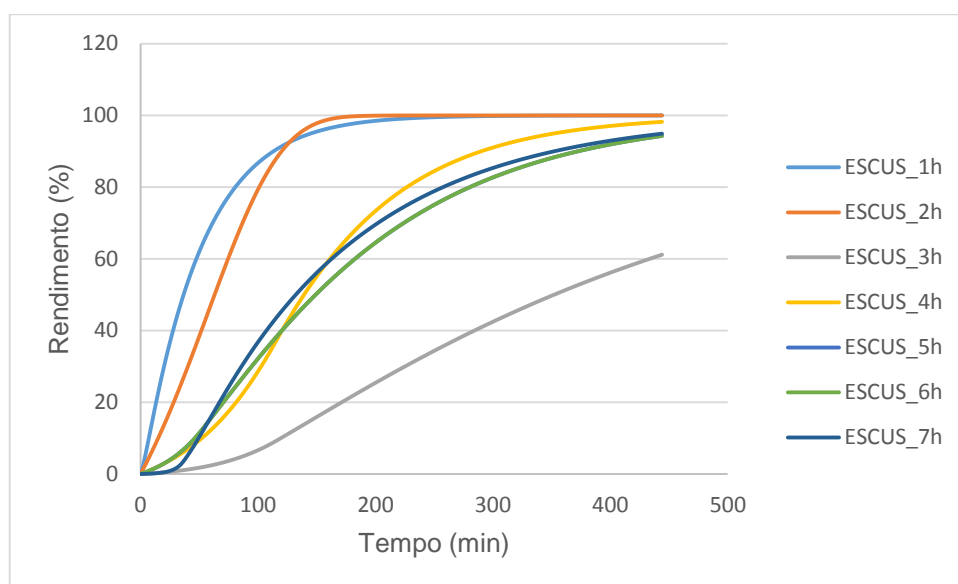


Figura 3.11. Curvas cinéticas ajustadas aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESCUS

Estas curvas não revelam aparentemente um comportamento idêntico às curvas de ESC2 e de ESC1. Pelo contrário, todas elas apresentam um período inicial de indução, que pode ser explicado pela eventual existência de Ca(OH)_2 à superfície do catalisador, que se repercute pela indução que é gerada, e por uma reactivação do catalisador no decorrer do teste.

A geração do hidróxido de cálcio na superfície do catalisador provém do contacto das partículas do óxido de cálcio com a humidade do ar, como pode ser comprovado pela reacção da figura 3.12.

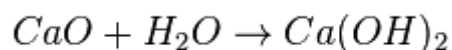


Figura 3.12. Formação de hidróxido de cálcio

A camada de hidróxido de cálcio formada na superfície do catalisador inibe a actividade catalítica inicial, pois a fase activa do catalisador encontra-se numa zona mais interna, que só se torna

acessível com a remoção da camada exterior de Ca(OH)_2 . Este fenómeno gera uma reactivação do catalisador no decorrer do teste catalítico.

Também para este grupo de catalisadores, a actividade catalítica foi expressa como velocidade máxima de reacção, $r_{\text{máx}}$. Na figura 3.13 comparam-se os valores de actividade obtidos para os catalisadores ESCUS.

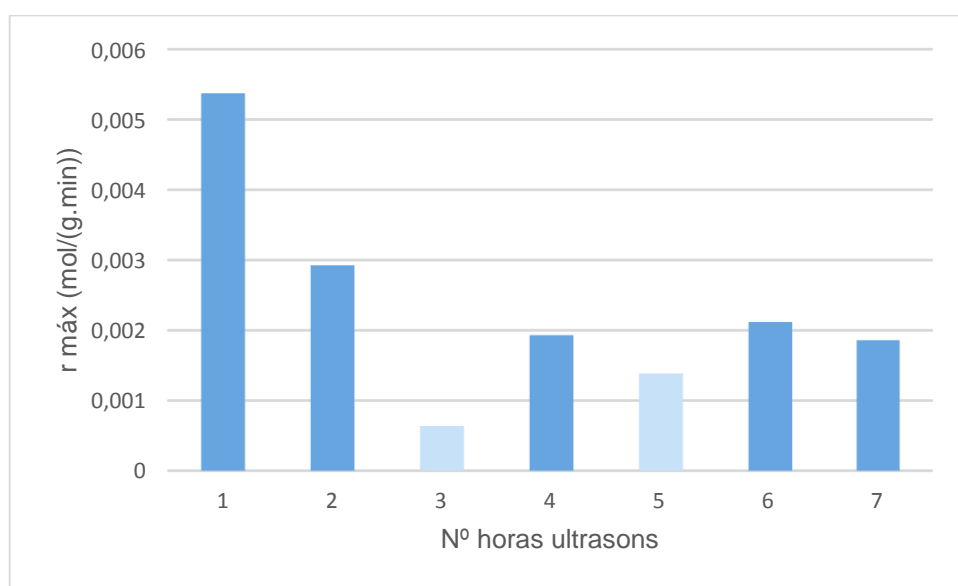


Figura 3.13. Comparação das actividades catalíticas para o grupo ESCUS

As actividades catalíticas, expressas em $r_{\text{máx}}$, para o grupo de catalisadores ESCUS apresentam uma tendência relativamente decrescente. Ou seja, com o aumento do número de horas no ultrassons, a actividade catalítica diminui, de uma forma geral. Neste caso, os valores díspares correspondem aos catalisadores ESCUS_3h e ESCUS_5h.

As curvas cinéticas neste grupo catalítico revelam algum efeito indutivo, que pode ser gerado pela formação de uma camada de hidróxido de cálcio na superfície do catalisador. Nesta situação o óxido de cálcio encontra-se isolado e inicialmente a camada de óxido superficial é reduzida. No decurso da reacção a camada de hidróxido é provavelmente removida, facto a que pode corresponder o efeito indutivo observado com a subsequente activação do catalisador. O efeito da diminuição do tamanho das partículas não foi repercutido numa maior actividade catalítica.

Aparentemente, a actividade catalítica deveria aumentar com a redução e fragmentação das partículas do catalisador. Mas, como foi confirmado na secção 3.3, esta redução não foi completamente linear no que diz respeito à população de nanopartículas.

Uma das justificações que pode ser encontrada poderá prender-se com a possibilidade das nanopartículas serem muito reactivas com a água atmosféricas mesmo com curtas exposições, formando rapidamente hidróxido de cálcio.

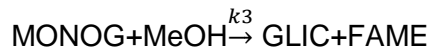
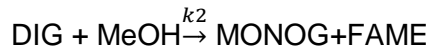
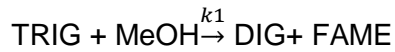
3.5.1. Modelação cinética

A reacção de transesterificação dos triglicéridos existentes no óleo de soja com metanol é considerada reversível. Porém, o uso de largo excesso de metanol relativamente ao óleo de soja contribuiu para que fosse desenvolvido um modelo reversível, pseudo-homogéneo. [2]

Este modelo é geralmente aceite para condições de largo excesso de metanol. [28]

Deste modo, o mecanismo reaccional foi aproximado por uma sequência em série de três reacções irreversíveis de primeira ordem. [2]

As reacções irreversíveis correspondentes a este modelo encontram-se a seguir representadas,



Assumindo um sistema reaccional pseudo-homogéneo, o modelo cinético correspondente poderá ser descrito pelo seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{TRIG}]}{dt} &= -\frac{W}{V} k_1 [\text{MeOH}] [\text{TRIG}] \\ \frac{d[\text{DIG}]}{dt} &= \frac{W}{V} [k_1 [\text{MeOH}] [\text{TRIG}] - k_2 [\text{MeOH}] [\text{DIG}]] \\ \frac{d[\text{MONOG}]}{dt} &= \frac{W}{V} [k_2 [\text{MeOH}] [\text{DIG}] - k_3 [\text{MeOH}] [\text{MONOG}]]\end{aligned}$$

Assim sendo, a equação de formação de FAME, ou seja dos ésteres metílicos, é descrita da seguinte forma:

$$\frac{d[\text{FAME}]}{dt} = \frac{W}{V} [k_1 [\text{MeOH}] [\text{TRIG}] + k_2 [\text{MeOH}] [\text{DIG}] + k_3 [\text{MeOH}] [\text{MONOG}]]$$

O sistema de equações diferenciais foi integrado com recurso ao Método de Euler, ajustando-se as curvas calculadas aos pontos experimentais obtidos, por modificação dos valores das constantes cinéticas, k_1 , k_2 e k_3 . Para o efeito, foi utilizado, como ferramenta informática o Microsoft Excel.

Os parâmetros resultantes da optimização das curvas cinéticas calculadas aos pontos experimentais para os testes realizados ao grupo de catalisadores ESC2, encontram-se na tabela 3.2

Tabela 3.2. Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESC2

Catalisador	k_1 (dm ⁶ mol ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻¹)	k_2 (dm ⁶ mol ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻¹)	k_3 (dm ⁶ mol ⁻¹ h ⁻¹ g ⁻¹)
ESC2_1h	0,028	0,011	0,00108
ESC2_2h	0,03	0,01	0,0039
ESC2_3h	0,03	0,18	0,0027
ESC2_4h	0,016	0,03	0,02
ESC2_5h	0,032	0,028	0,0024
ESC2_6h	0,04	0,02	0,03
ESC2_7h	0,005	0,04	0,0022
ESC2_8h	0,024	0,04	0,01

Por sua vez, para o grupo de catalisadores ESCUS, o ajuste das curvas cinéticas calculadas aos pontos experimentais não incluiu exclusivamente a manipulação das constantes k_1 , k_2 e k_3 . A estas três constantes teve de ser acrescentada uma variável associada à activação do catalisador, ou seja, a constante de activação, k_a . Para o ajuste, foi ainda optimizada a massa activa inicial do catalisador (W_{act}) e assumida uma activação de 1º ordem. O facto de ter de ser acrescentada a constante de activação e a a massa activa inicial como parâmetros reforça a hipótese de reactivação do catalisador no decurso do ensaio catalítico.

Na tabela 3.3 mostram-se os parâmetros obtidos no ajuste das curvas cinéticas para o grupo catalítico ESCUS.

Tabela 3.3. Constantes cinéticas calculadas por ajuste do modelo pseudo-homogéneo aos pontos experimentais para os catalisadores do grupo ESCUS

Catalisador	k_1 ($\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$)	k_3 ($\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$)	k_a ($\text{dm}^6\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$)	W_{act} (g)
ESCUS_1h	0,0032	0,028	0,0024	0	
ESCUS_2h	0,01	0,01	0,009	0,0099	0,01
ESCUS_3h	0,0003	0,006	0,0012	0,014	0,01
ESCUS_4h	0,002	0,003	0,0012	0,014	0,01
ESCUS_5h	0,001	0,003	0,001	0,02	0,018
ESCUS_6h	0,00094	0,0096	0,009	0,05	0,01
ESCUS_7h	0,00078	0,01	0,011	0,1	0,0015

O aumento de k_a com o tempo de tratamento por ultrassons suporta a hipótese da desactivação das nanopartículas pelo contacto com a água atmosférica e a posterior reactivação pela remoção da camada de hidróxido de cálcio.

4. Conclusões

Neste estudo experimental, foram preparados com êxito catalisadores provenientes da casca de ovo, muito mais activos na reacção de transesterificação de triglicéridos do que outros catalisadores básicos heterogéneos descritos na literatura. Os catalisadores foram preparados mediante uma única calcinação (ESC1), tratamento com água (ESC2) e redução a nano partículas (ESCUS), sendo posteriormente testada a sua actividade catalítica.

Todos os catalisadores preparados foram testados laboratorialmente num rácio metanol:óleo de 24:1, por forma a obter-se a irreversibilidade das reacções envolvidas.

De facto, todos os catalisadores revelaram ser activos para a reacção de transesterificação de triglicéridos testada, o que vem comprovar a inovação no que diz respeito à sustentabilidade e à resolução dos problemas já descritos associados ao processo convencional de produção do biodiesel.

Para o tratamento de dados, foram construídas curvas cinéticas, que permitiram não só dar informação sobre o comportamento catalítico manifestado pelos catalisadores testados, como também avaliar a velocidade máxima para cada teste realizado.

Foi desenvolvido um modelo cinético assumindo-se um mecanismo pseudo-homogéneo constituído por três passos consecutivos, que contemplou a conversão dos triglicéridos em diglicéridos, dos diglicéridos em monoglicéridos, e, finalmente dos monoglicéridos em FAME. O modelo revelou ser bem ajustável aos pontos experimentais dos catalisadores do grupo ESC1 e do grupo ESC2. Não obstante, para o grupo ESCUS teve de ser assumida a manipulação de dois parâmetros adicionais que permitissem o ajuste. Esses parâmetros consistiram numa constante de activação, k_a , e numa massa activa inicial, W_{act} .

A amostra catalítica ESC1 apresentou bons rendimentos ao final de 5 horas de reacção, tendo-se concluído que a velocidade máxima foi de 0,029 mol/g.min.

Por sua vez, os catalisadores do grupo ESC2 aparentam um ligeiro aumento da actividade catalítica com o número de horas de hidratação. Esta ilação retirada da comparação das velocidades máximas para cada teste está concordante com a distribuição de tamanho de poros. De facto, a amostra que revelou maior actividade catalítica, ESC2_3h, apresenta uma distribuição na zona mesoporosa mais larga quando comparada com a amostra catalítica que revela menor actividade catalítica, no caso ESC2_7h. Assim sendo, a criação de poros favorece a actividade catalítica.

As amostras catalíticas ESC2_1h, ESC2_3h, ESC2_5h, ESC2_6h e ESC2_7h foram caracterizadas texturalmente por adsorção de N_2 a 77K, apresentando em todos os casos

isotérmicas do tipo II, mas com ligeira histerese o que sugere a existência de mesoporos. Assim sendo, parece ter sido criada porosidade no material, com sucesso.

Para os catalisadores do grupo ESCUS, a fragmentação das partículas foi de facto demonstrada pelos micrográficos TEM, cuja análise revela a existência de nanopartículas.

As amostras catalíticas do grupo ESCUS revelaram uma actividade catalítica decrescente com o número de horas de sujeição ao ultrassons. Presumivelmente, este facto pode estar associado à limitação da acessibilidade dos reagentes aos centros activos, provavelmente por formação de uma camada de hidróxido na superfície das nanopartículas.

As curvas cinéticas deste grupo catalítico revelaram um efeito indutivo, isto é, uma reactivação do catalisador no decorrer da reacção. Essa reactivação pode estar associada à remoção inicial da camada de hidróxido de cálcio superficial.

Em suma, a actividade catalítica demonstrada é fortemente influenciada pelo sucesso da calcinação e da consequente obtenção da fase activa do catalisador. É possível referir também uma forte dependência entre o comportamento dos catalisadores do grupo ESC2 e a criação de uma estrutura mesoporosa, que facilite a acessibilidade aos centros activos. E finalmente para as amostras do grupo catalítico ESCUS, é presumível que sejam fortemente reactivas com a humidade do ar e que se forme uma cada de hidróxido de cálcio que provoque uma activação do catalisador no decorrer dos ensaios.

5. Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras no âmbito da melhoria do trabalho e das pesquisas inseridas neste tema, pode apontar-se:

- Estudo da transesterificação, utilizando conchas de molúsculos ou outros materiais referenciados bibliograficamente como activos para esta reacção;
- Estudo da recuperação catalítica e da regenerabilidade do catalisador;
- Caracterização textural de todas as amostras catalíticas preparadas, por forma a proceder a uma associação com a sua actividade catalítica mais precisa.

6. Bibliografia

- [1] J. Boro, D. Deka e A. J. Thakur, "A review on solid oxide derived from waste shells as catalysts for biodiesel production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 904-910, 2011.
- [2] P. M. Pereira, "Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio como Catalisadores Básicos para a síntese de Biodiesel," FCT/UNL, 2010.
- [3] P. Khemthong, C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N. Viriya-empikul e K. Faungnawakij, "Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production," *Catalysis Today*, vol. 190, pp. 112-116, 2012.
- [4] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Yoosuk, N. Chollacoop e K. Faungnawakij, "Waste shells of molusk and egg as biodiesel production catalysts," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 3765-3767, 2010.
- [5] Z. Wei, C. Xu e B. Li, "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 2883-2885, 2009.
- [6] E. Mosaddegh e A. Hassankhani, "Application and characterization of eggshell as a new biodegradable and heterogeneous catalyst in green synthesis of 7,8-dihydro-4H-chromen-5(6H)-ones," *Catalysis Communications*, vol. 33, pp. 70-75, 2013.
- [7] D. Oliveira, P. Benelli e E. Amante, "A literatures review on adding value to solid residues: egg shells," *Journal of cleaner production*, vol. 46, pp. 42-47, 2013.
- [8] E. Comission, "EU energy in figures Statiscal Pocketbook," 2013.
- [9] A. M. d. O. Tavares, "Impacte do biodiesel nas emissões e na qualidade do ar da Região Norte," Univerdidade de Aveiro, 2011.
- [10] K. L. d. Silva, K. C. d. Chagas e M. C. P. d. Cruz, "Produção de biocombustíveis a partir de resíduos vegetais," *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, vol. 2, pp. 183-189, 2012.
- [11] "Decreto-Lei nº 62/2006, artigo 4º," *Diário da República*, pp. 2050-2053, 2006.

- [12] T. S. d. S. Milessi, "Imobilização de células de *Scheffersomyces stipitis* para obtenção de etanol de segunda geração em biorreator STR tipo cesta," Universidade de São Paulo, 2012.
- [13] L. B. e. P. Owende, "Biofuels from microalgae- A review of technologies for production, processing and extractions of biofuels and co-products," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 557-577, 2009.
- [14] "biofuel.org.uk," [Online]. Available: <http://biofuel.org.uk/third-generationbiofuels.html>.
- [15] F. A. Santos, "Biocombustíveis: prós e contras".
- [16] K. Maher e D.Bressler, "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fules and chemicals," *Bioresource Technology*, pp. 2351-2368, 20006.
- [17] F.Ma e M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review," *Bioresource technology*, pp. 1-15, 1999.
- [18] V. Gupta, "Biodiesel production from Karanja oil," *Journal of Scientific & Industrial research*, vol. 63, pp. 39-47, 2004.
- [19] R.Rezaei, M.Mohadesi e G. Moradi, "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst," *Fuel*, vol. 109, pp. 534-541, 2013.
- [20] G. Paterson, "Ion- Exchange resins as heterogeneous catalysts in biodiesel production from triolein and canola oil," *University of Saskatchewan*, 2012.
- [21] E. Andrijanto, "The study of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis," University of Huddersfield Repository, 2012.
- [22] H. Fukuda e A. K. a. H. Noda, "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, pp. 405-416, 2001.
- [23] L.C.Meher e D. S. e. S.N.Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. , pp. 248-268, 2006.
- [24] P. Ejikeme, I. Anyaogu, C. Ejikeme, N. Nwafor, C. Egbuonu, K. Ukogu e J. Ibemesi, "Catalysis in biodiesel production by transesterification Processes- an insight," *E-Journal of Chemistry*, pp. 1120-1132, 2009.

- [25] J. Figueiredo e F.R.Ribeiro, Catálise heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian.
- [26] F. Delannay, Characterization of heterogeneous catalysts, Dekker.
- [27] V.G.Teixeira, F.M.B.Coutinho e A. Gomes, "Principais Métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno," *Quim. Nova*, vol. 24, pp. 808-818, 2001.
- [28] N.Viriya-empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B.Yoosuk e K.Faungnawakij, "Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes," *Fuel*, vol. 922, pp. 239-244, 2012.
- [29] H. Hattori, "Heterogeneous Basic Catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 537-558, 1995.
- [30] S. Patil, S. Jadhav e M. B. Deshmuk, "Calcined eggshell (CES): An efficient natural catalyst for Knoevenagel condensation under aqueous condition," *J.Chem.Sci.*, vol. 125, pp. 851-857, 2013.
- [31] E. Mosaddegh, "Ultrasonic-assisted preparation of nano eggshell powder: A novel catalyst in green and high efficient synthesis of 2-aminochromenes," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, pp. 1436-1441, 2013.
- [32] T. A.Hassan, V. K. Rangari, R. K. Rana e S. Jeelani, "Sonochemical effect on size reduction of CaCO₃ nanoparticles derived from eggshells," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, pp. 1308-1315, 2013.
- [33] Y. Gao e C. Xu, "Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst," *Catalysis Today*, vol. 190, pp. 107-111, 2012.
- [34] R. N. M. d. Santos, "Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais sobre guanidinas ancoradas em suportes sólidos," FCT/UNL, 2012.
- [35] M.F.Rosa, "Situação actual do biodiesel e perspectivas futuras," *Gazeta de Física*, pp. 42-47.
- [36] R.Rezaei, M.Mohadesi e G.R.Moradi, "Optimization of biodiesel production over waste mussel shell catalyst," *Fuel*, vol. 109, pp. 534-541, 2013.

7. Anexos

7.1. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K

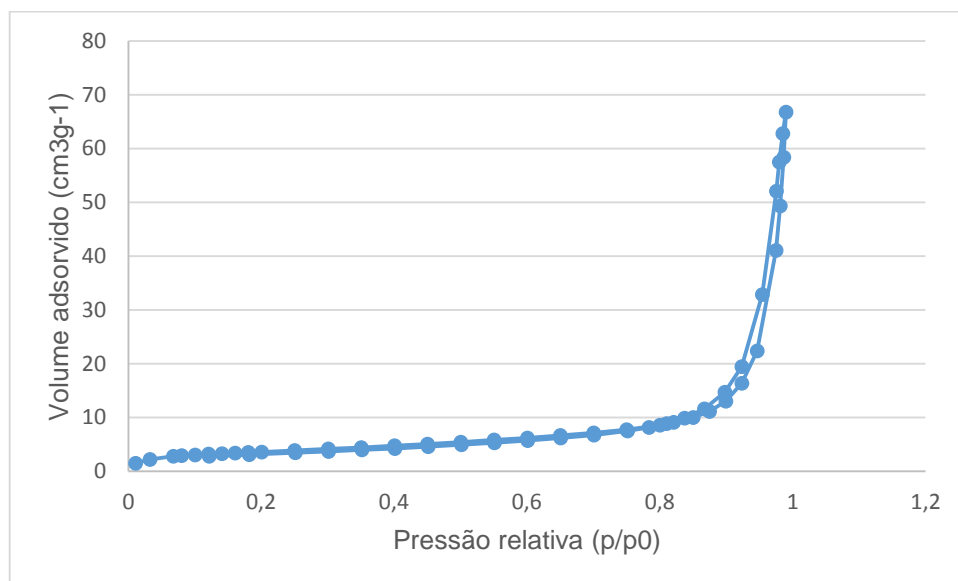


Figure 7.1. Isotérmica de adsorção / dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_3h

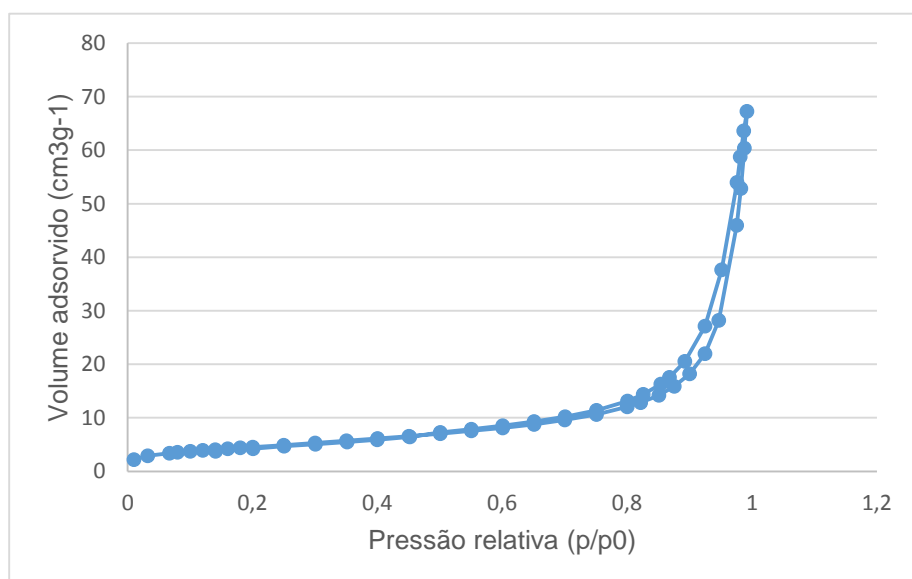


Figure 7.2. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_5h

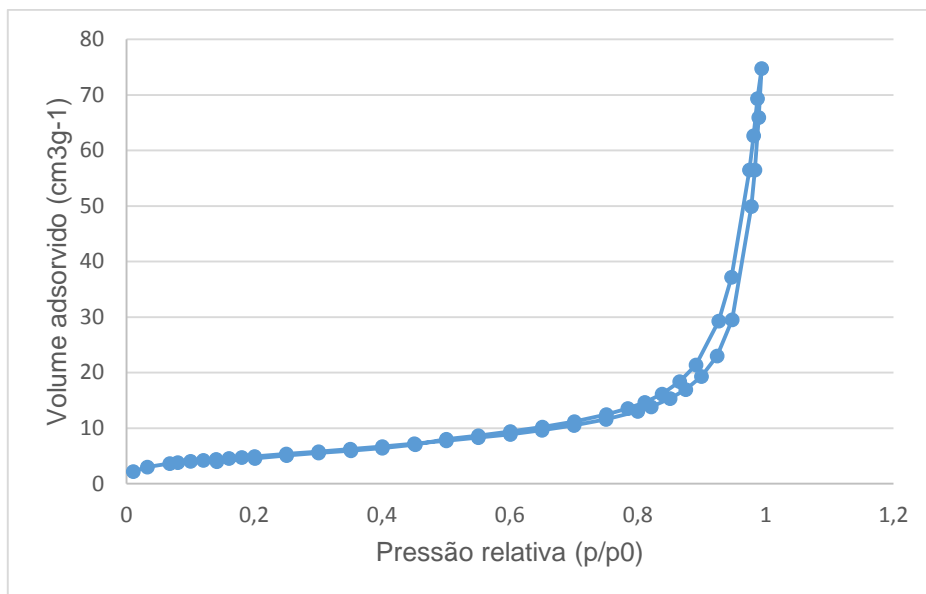


Figure 7.3. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_6h

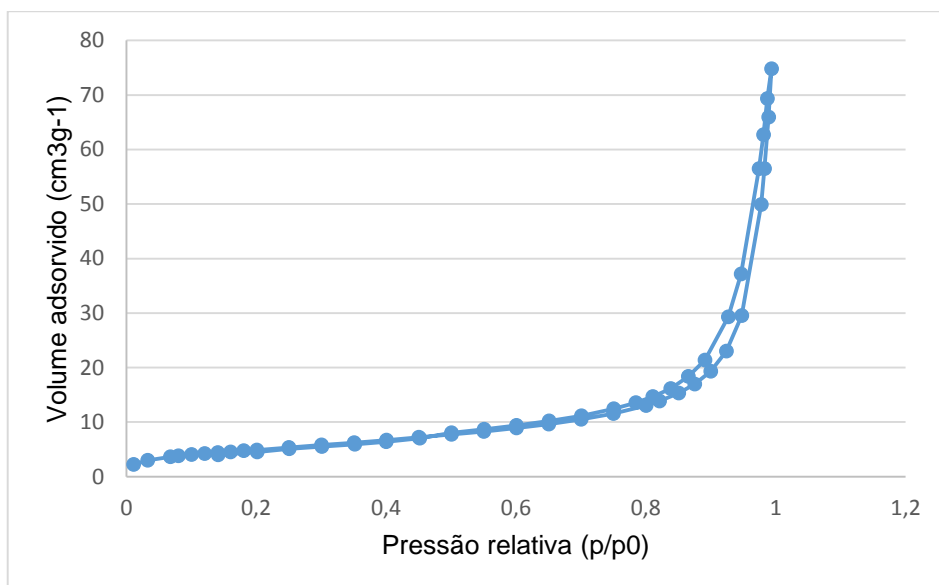


Figure 7.4. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_7h

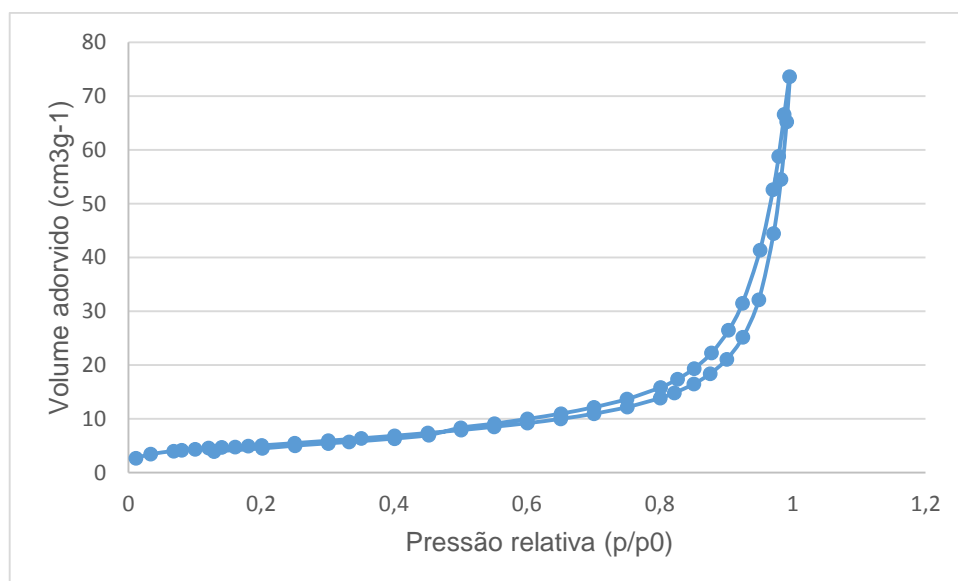


Figura 7.5. Isotérmica de adsorção/dessorção de azoto a 77K para a amostra ESC2_9h

7.2. Ajuste experimental das curvas do modelo cinético aos pontos experimentais

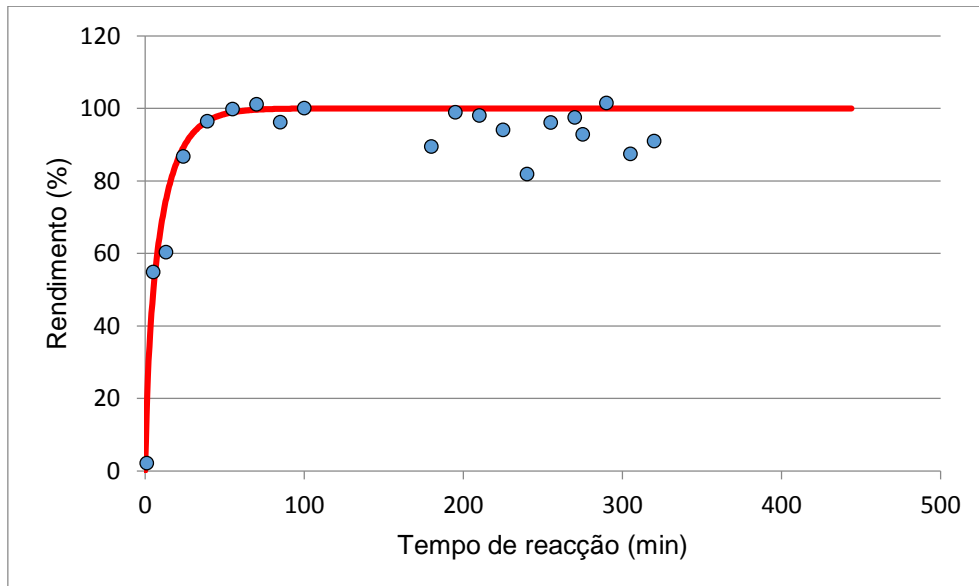


Figura 7.6. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_2h

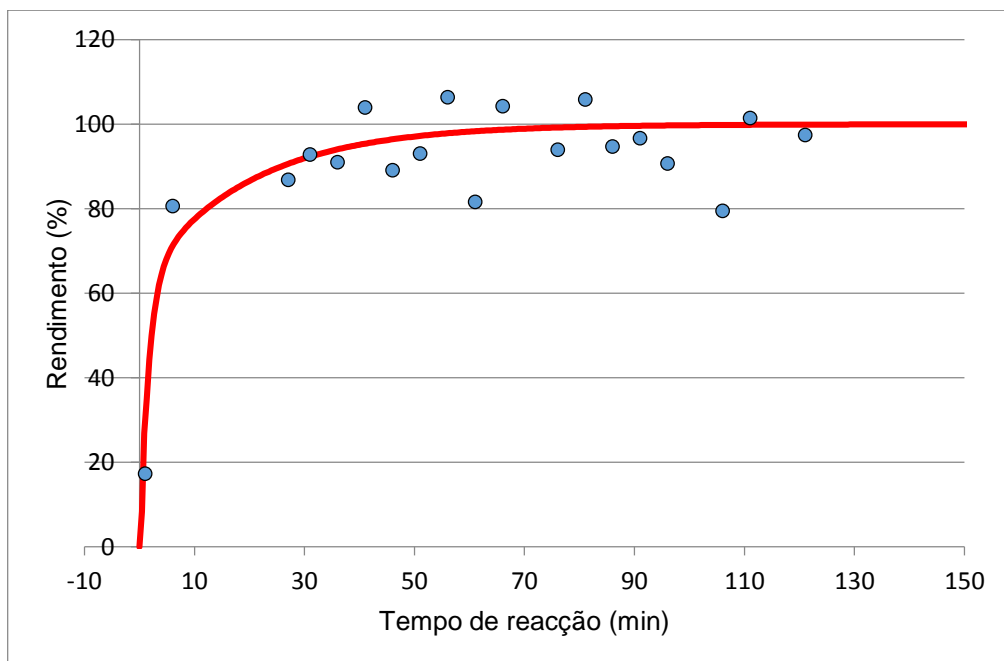


Figura 7.7. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_3h

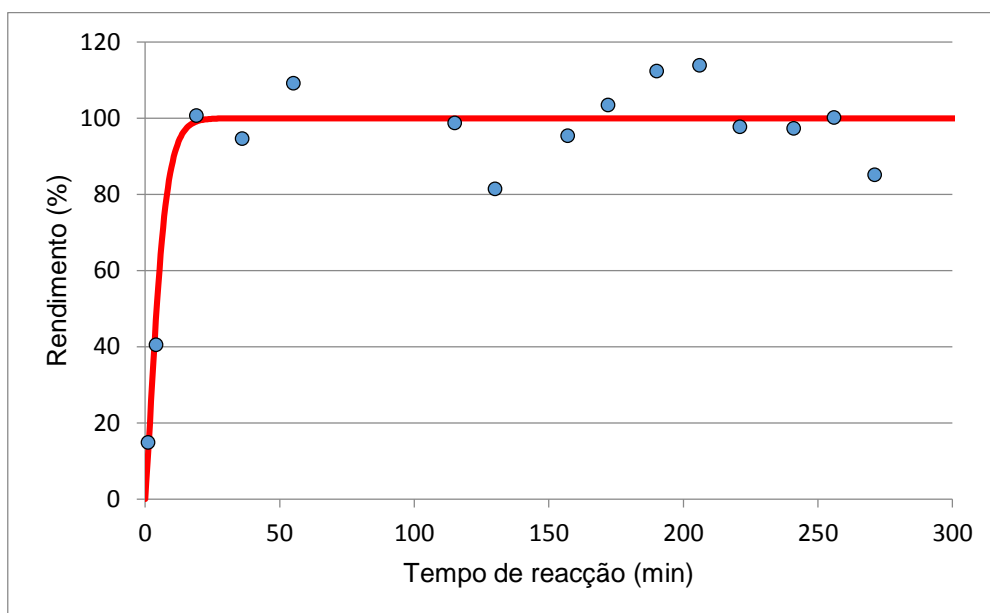


Figura 7.8. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_4h

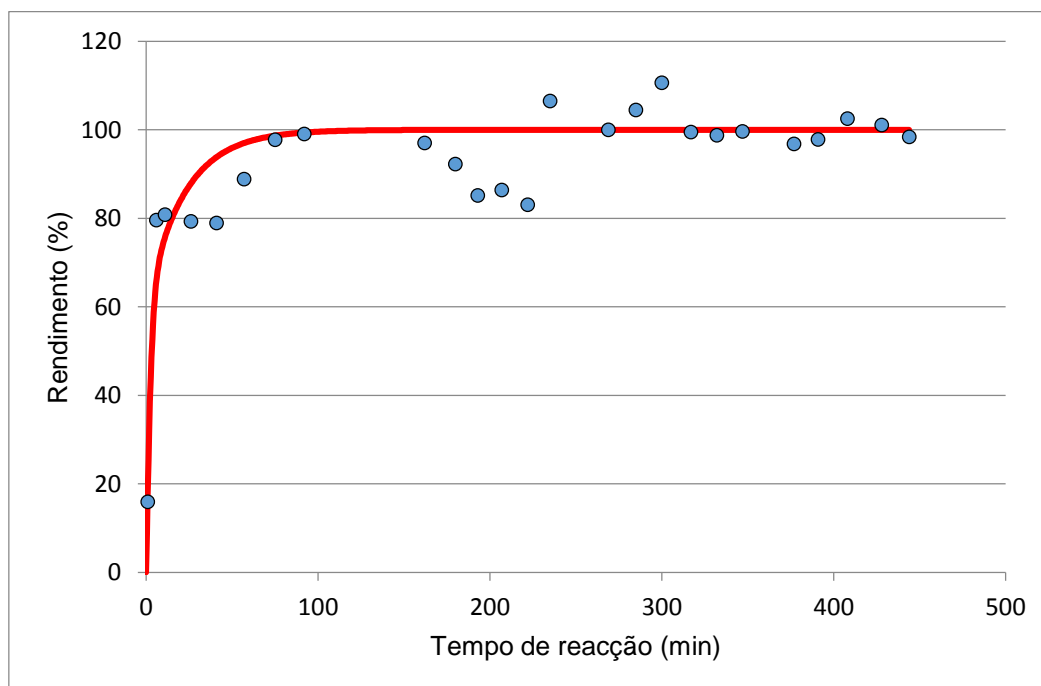


Figura 7.9. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais para a amostra ESC2_5h

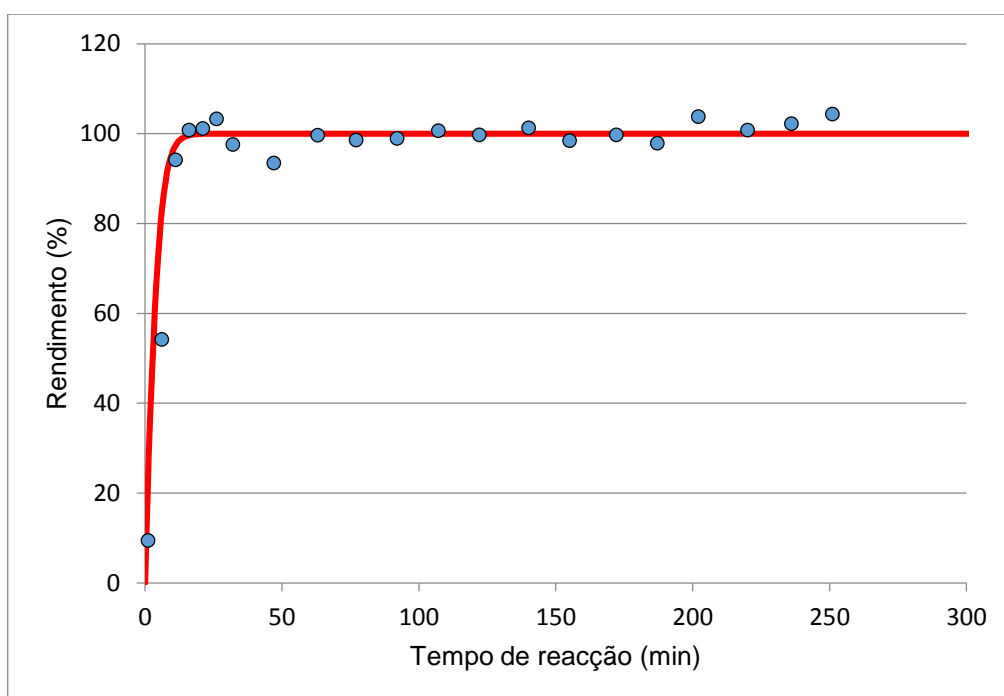


Figura 7.10. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESC2_6h

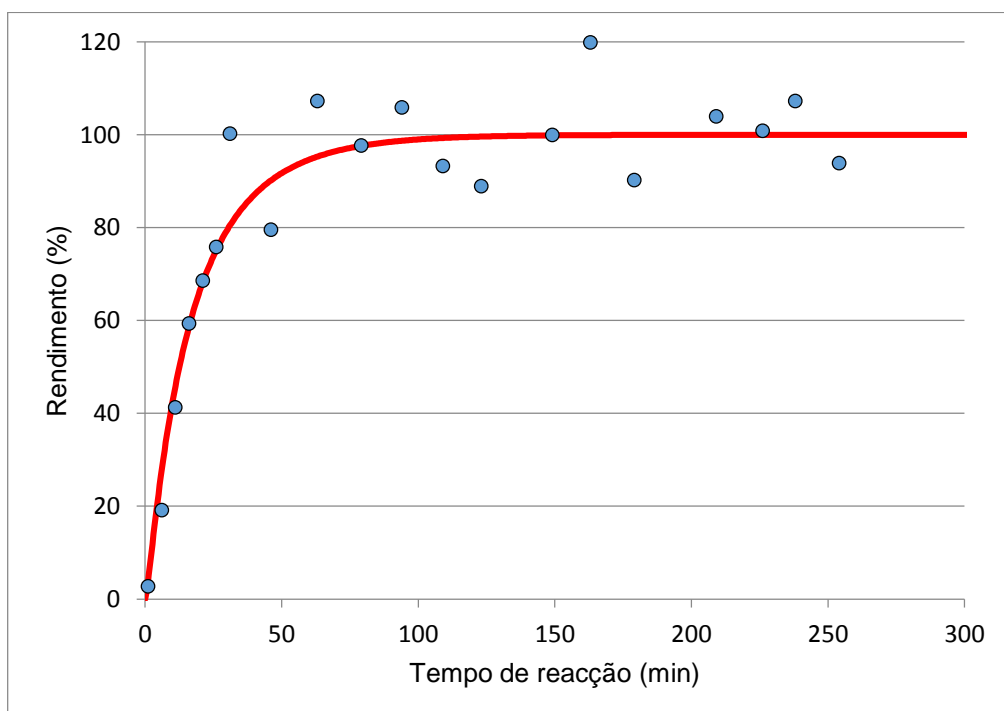


Figura 7.11. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESC2_7h

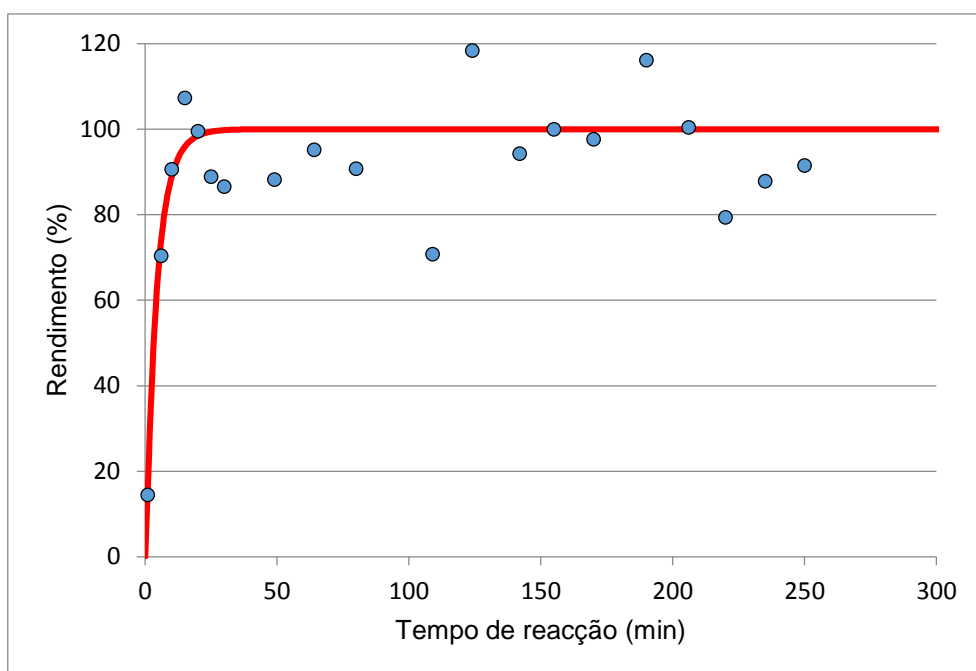


Figura 7.12. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESC2_8h

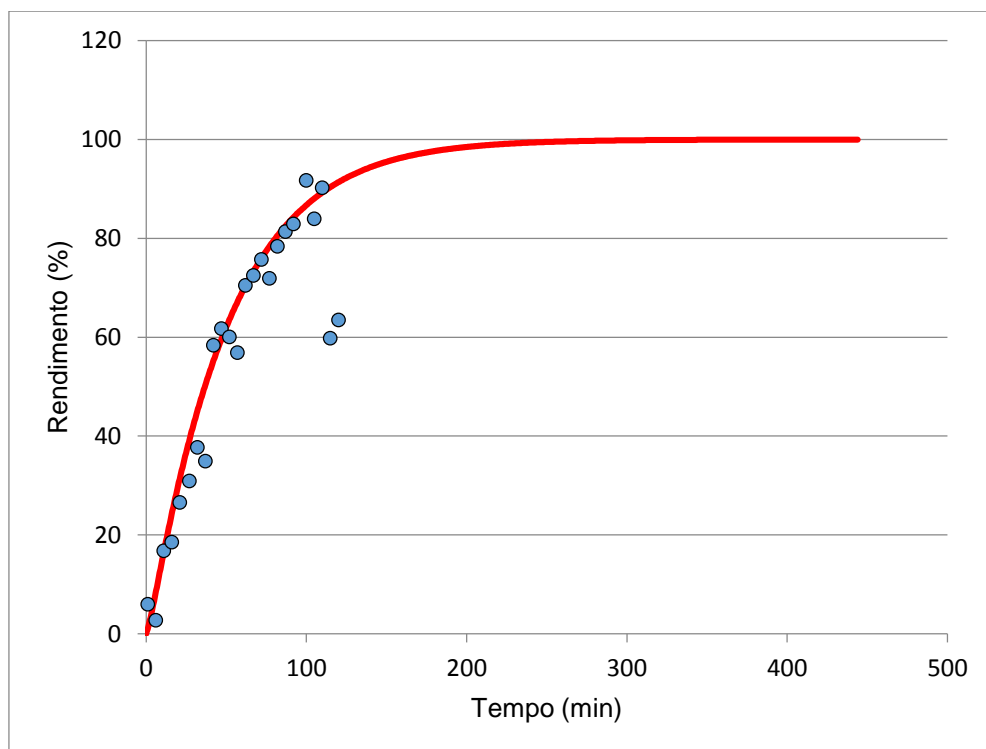


Figura 7.13. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_1h

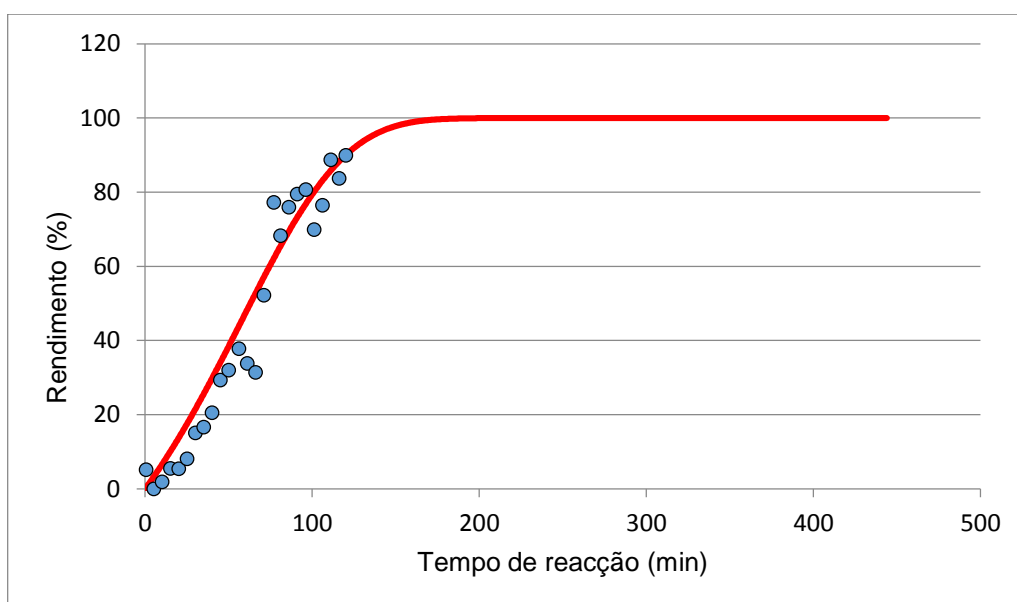


Figura 7.14. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_2h

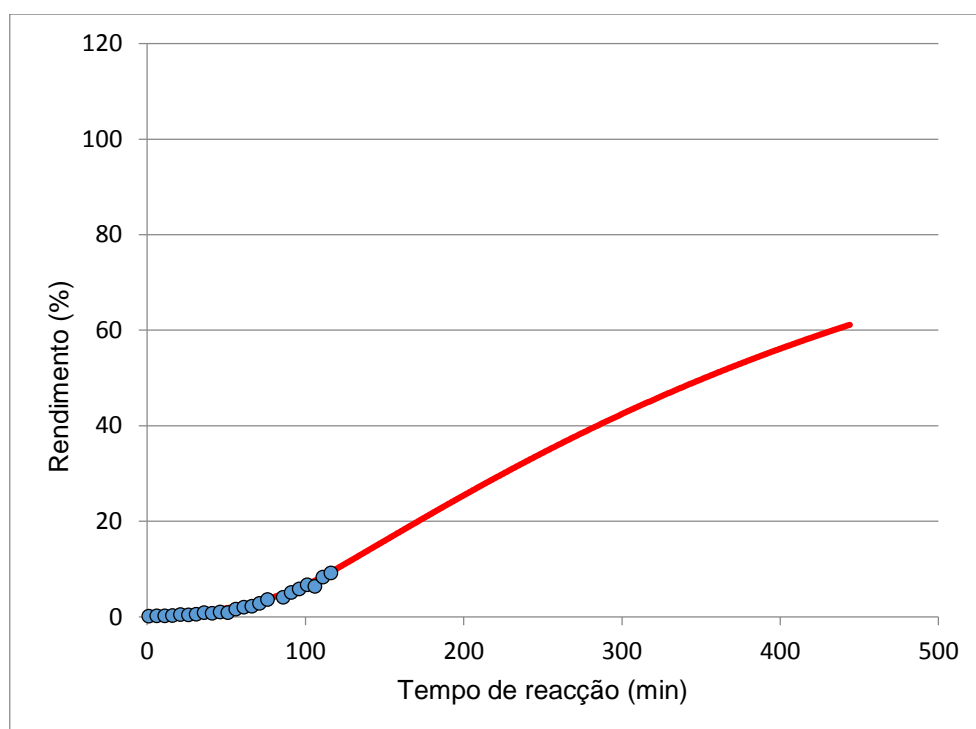


Figura 7.15. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_3h

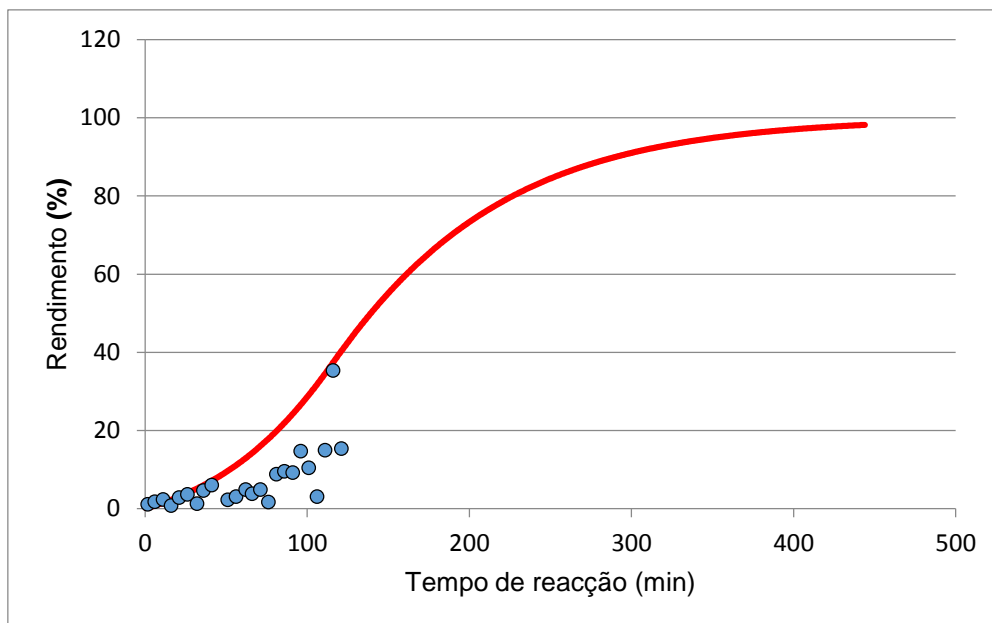


Figura 7.16. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_4h

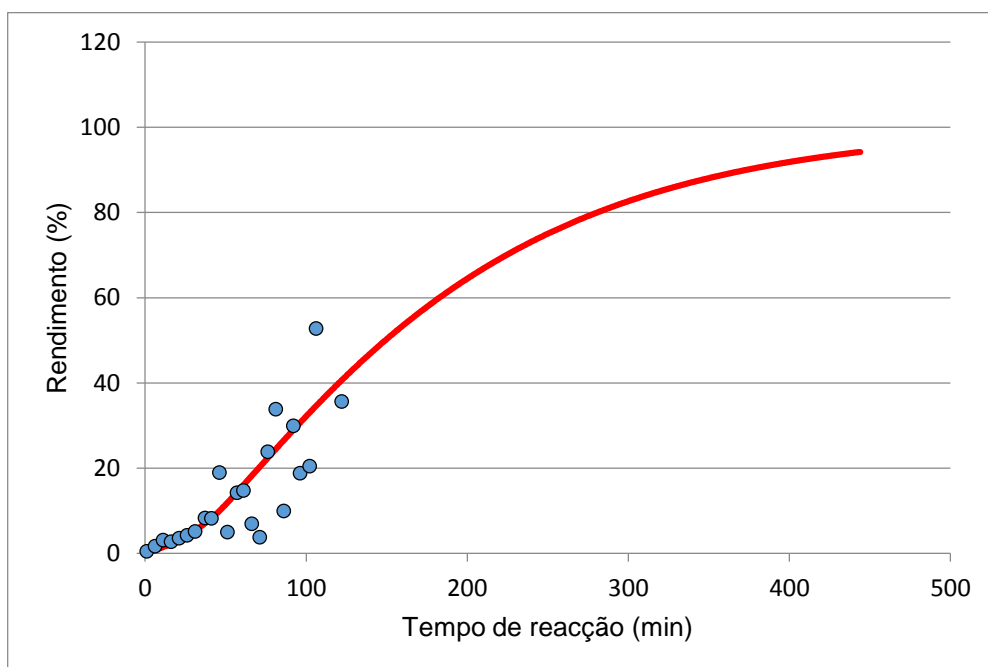


Figura 7.17. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_5h

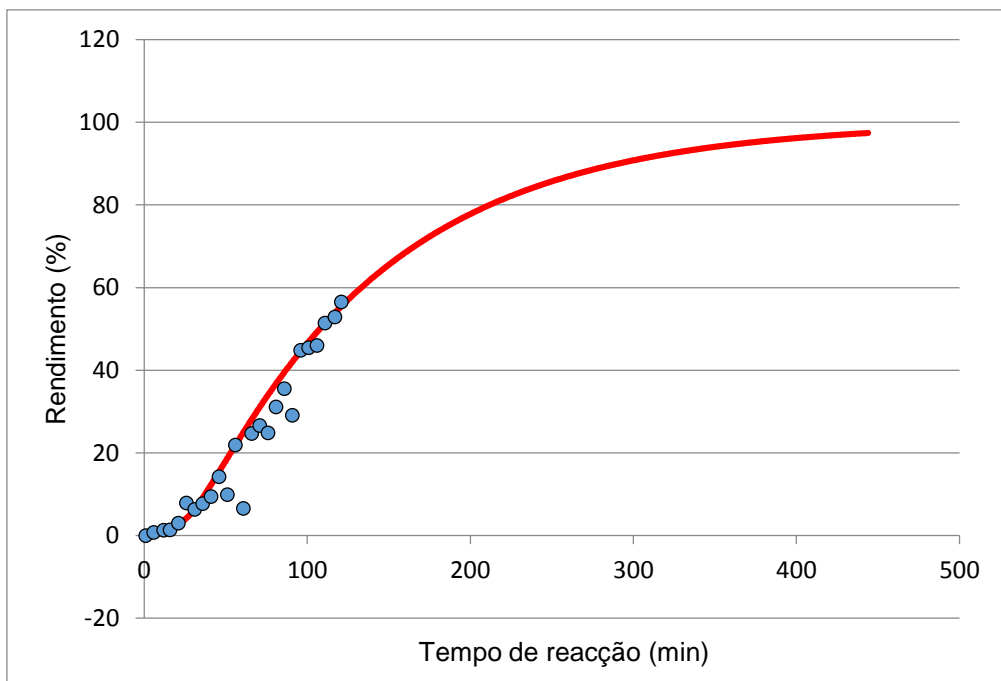


Figure 7.18. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_6h

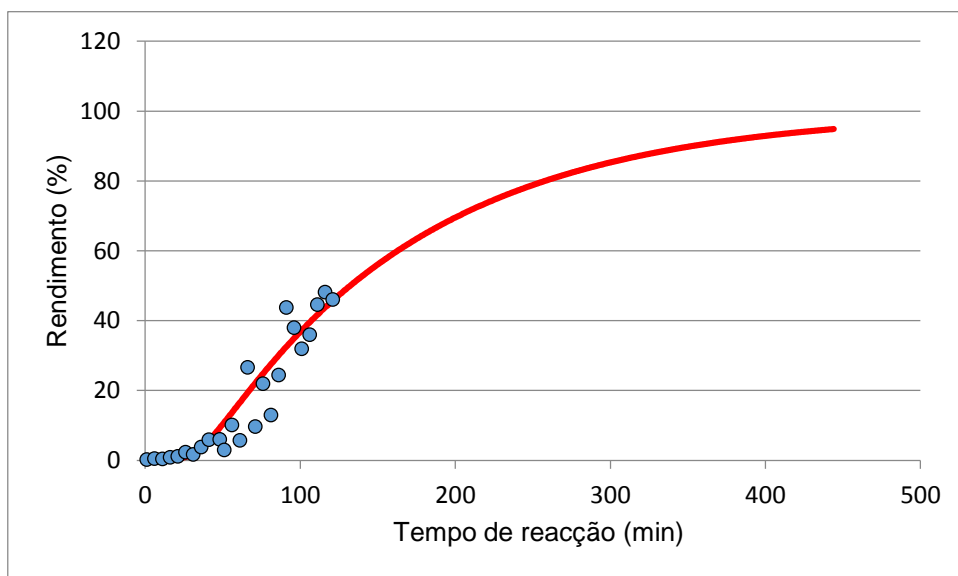


Figura 7.19. Ajuste experimental da curva do modelo cinético aos pontos experimentais da amostra ESCUS_7h

7.3. Imagens da microscopia electrónica de transmissão (TEM)

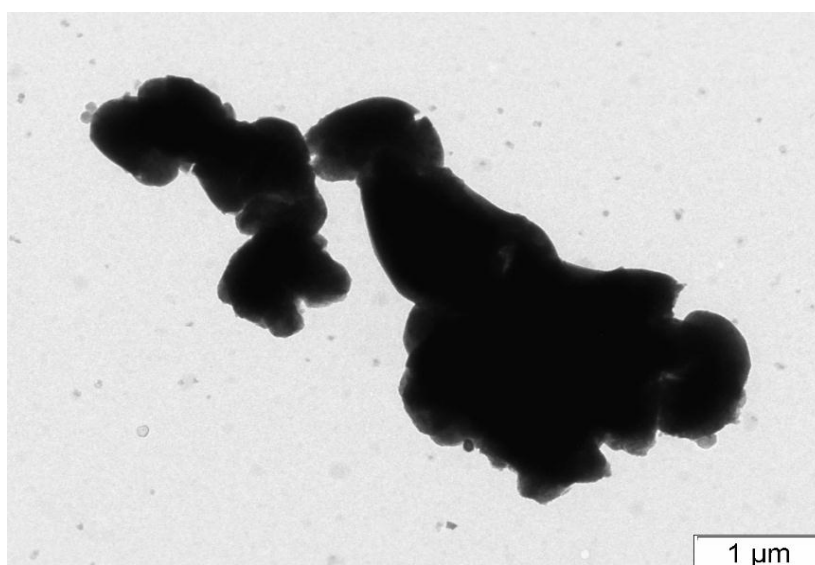


Figura 7.20. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_1h

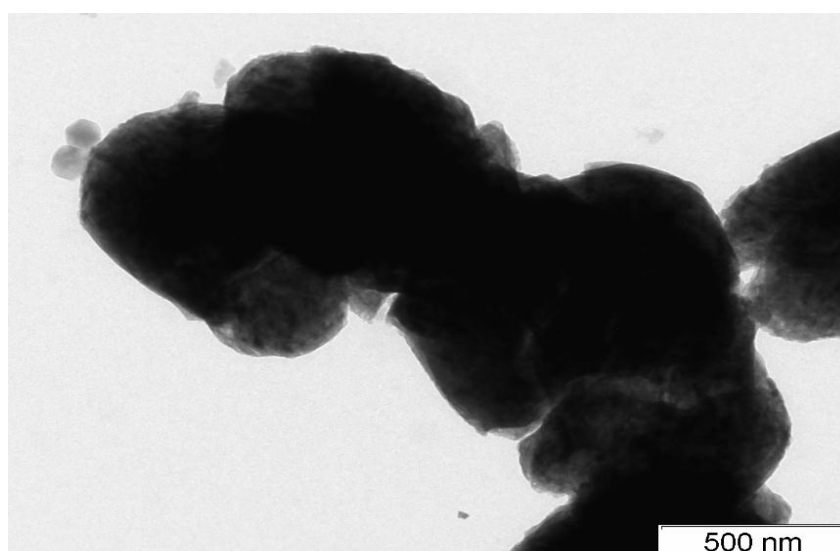


Figura 7.21. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_1h

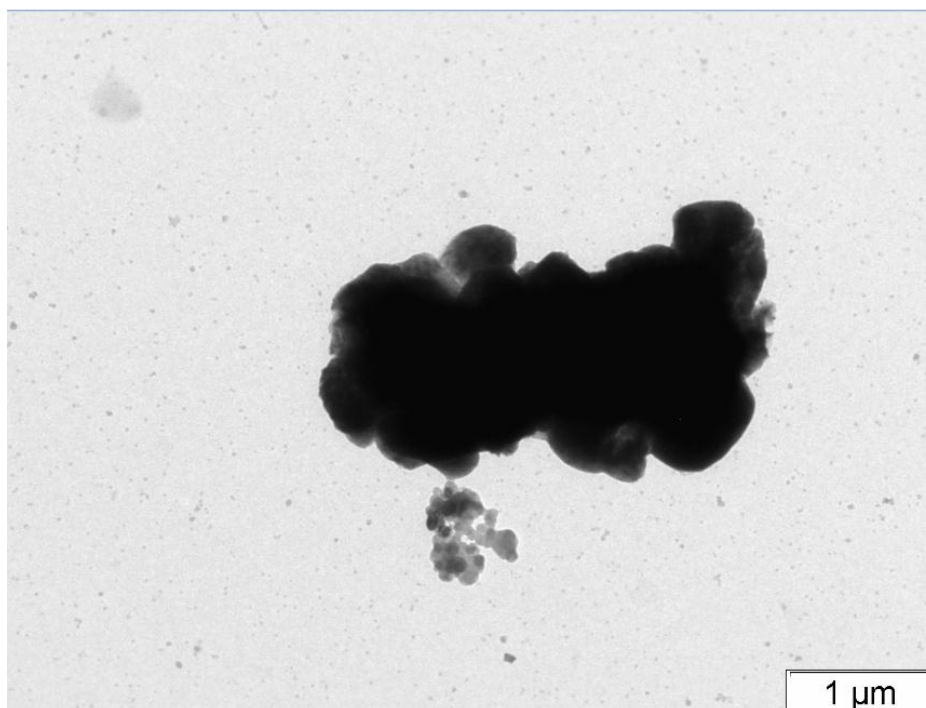


Figura 7.22. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h

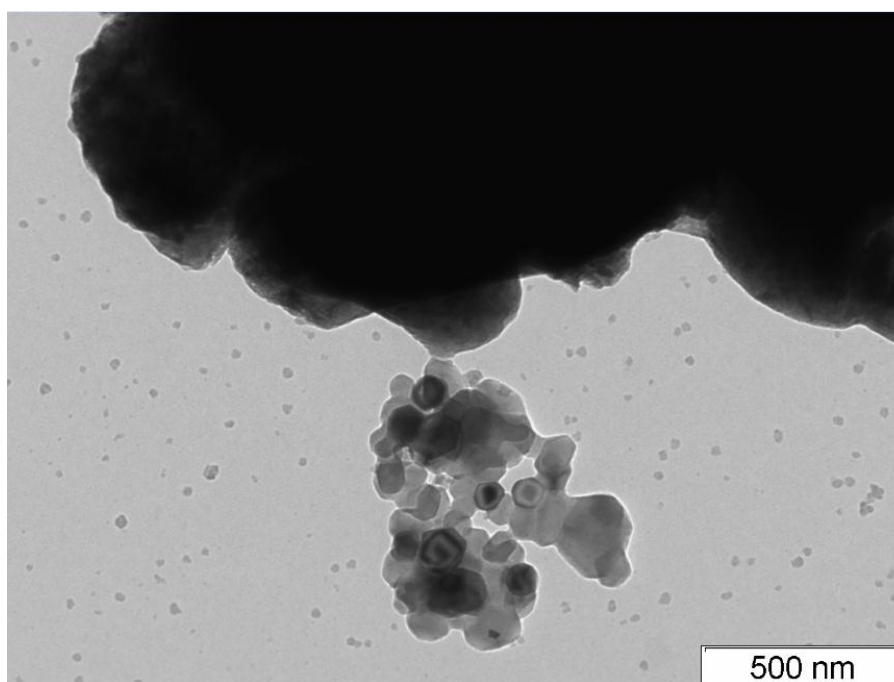


Figura 7.23. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h

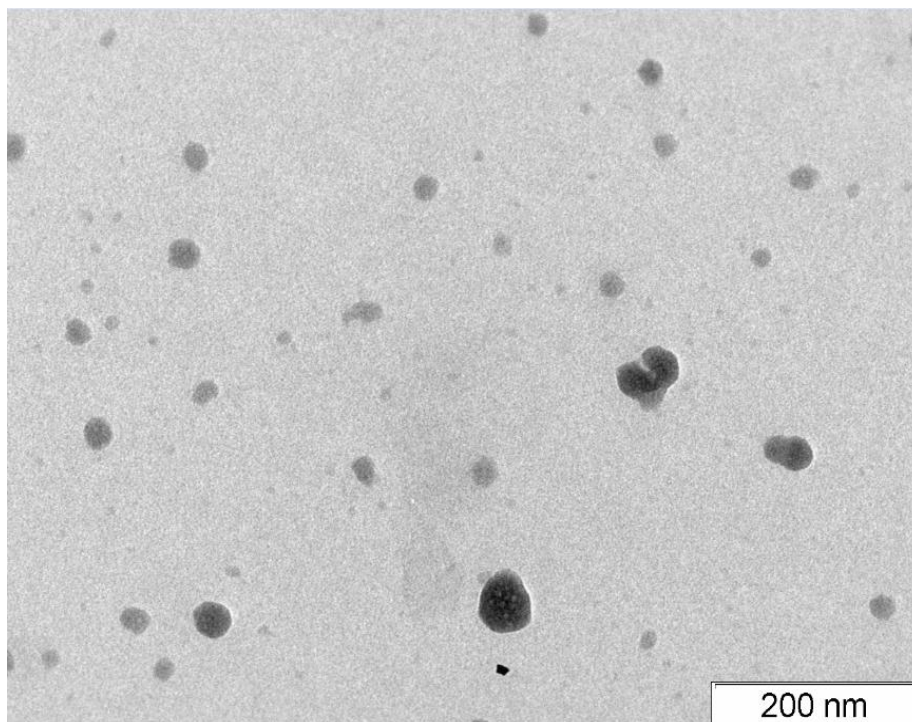


Figura 7.24. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_2h

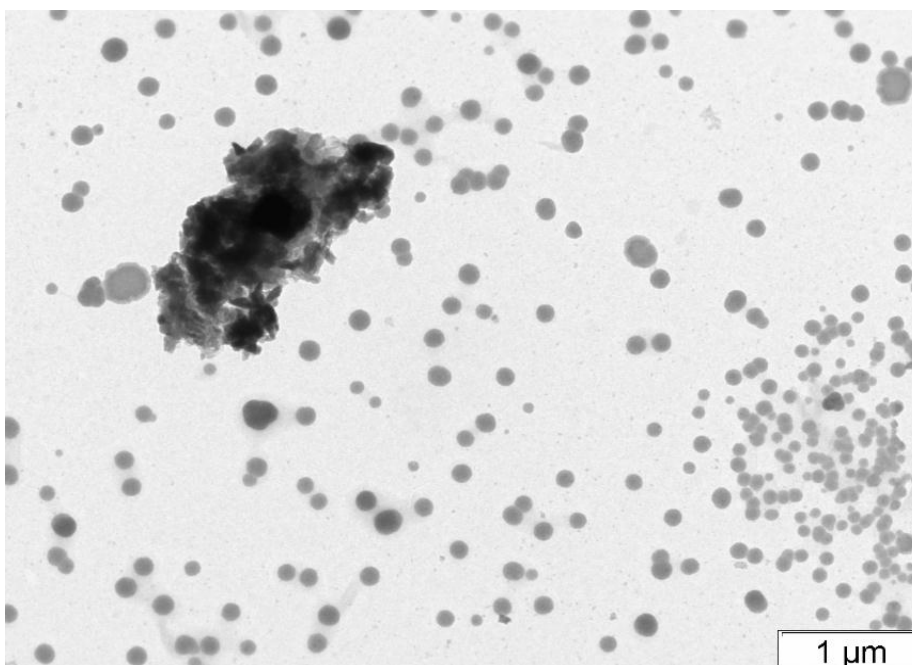


Figura 7.25. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

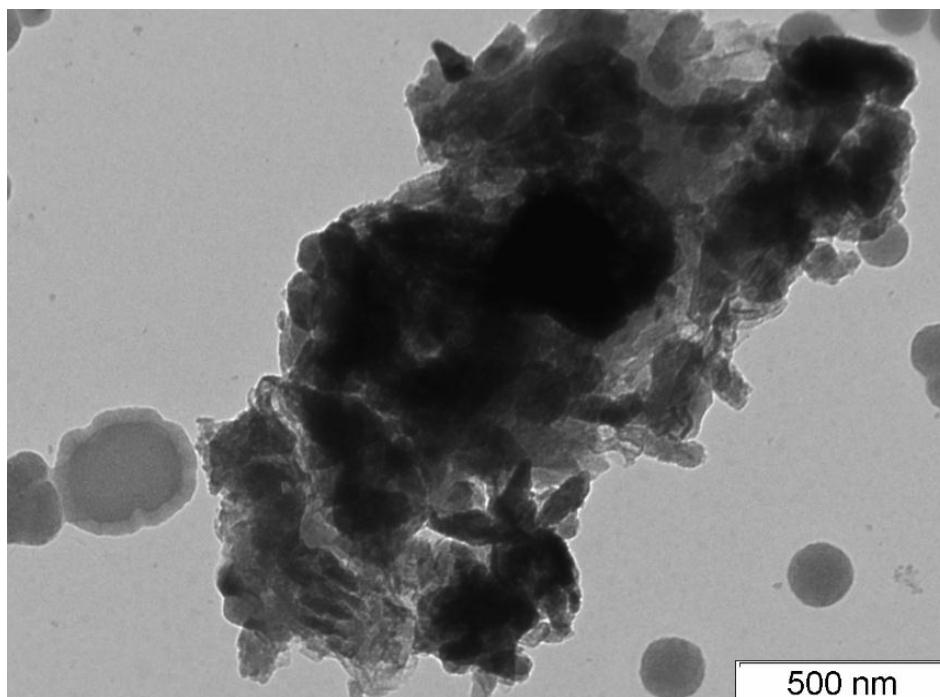


Figura 7.26. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

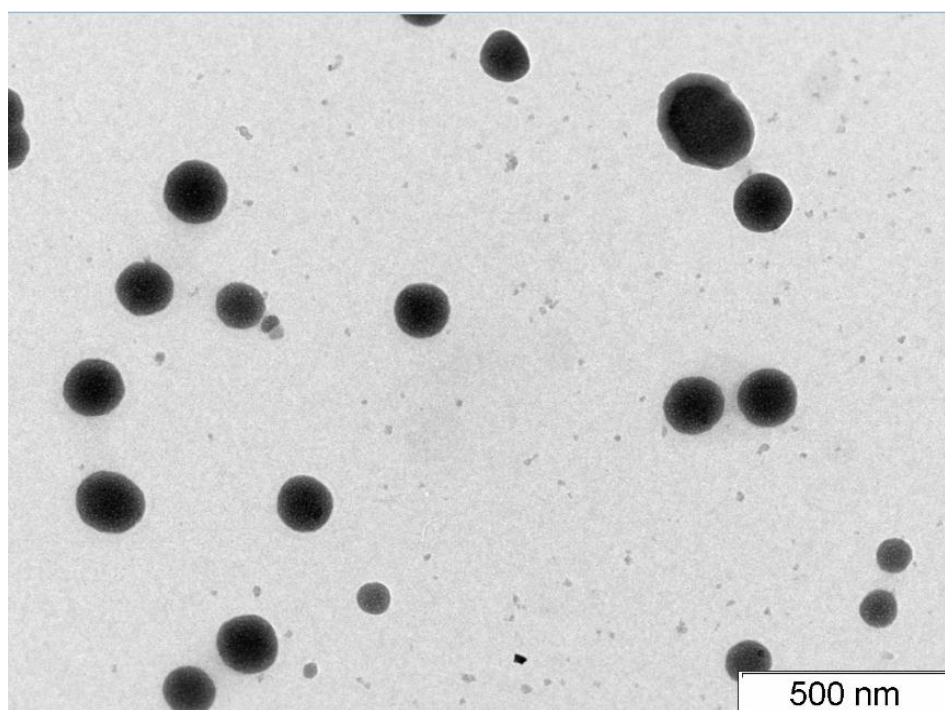


Figura 7.27. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

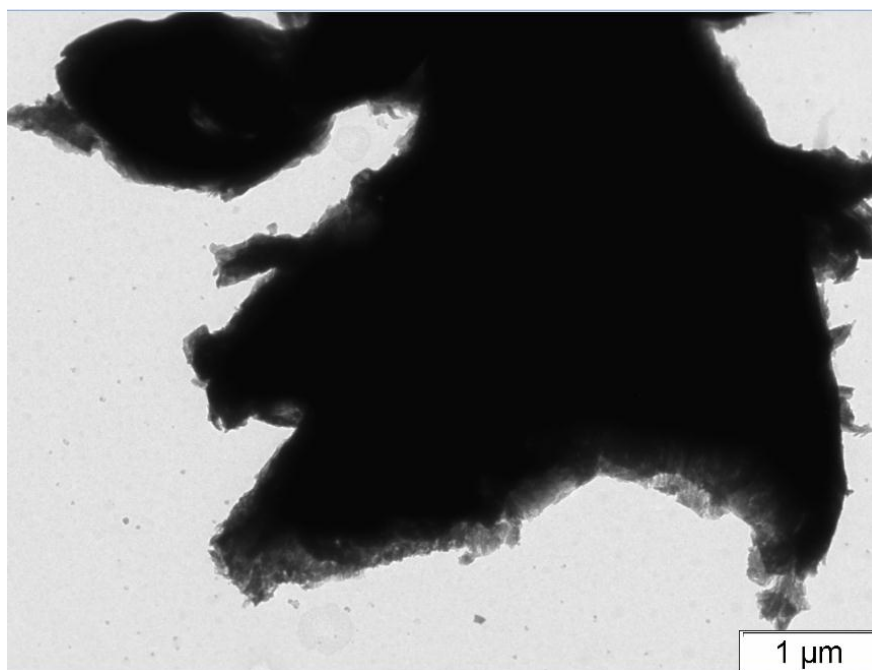


Figura 7.28. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

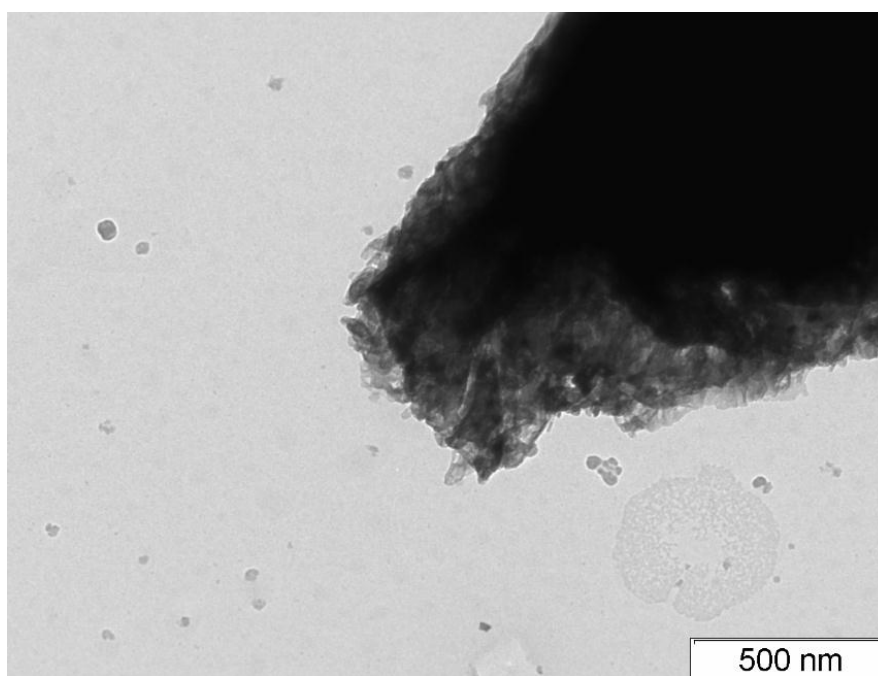


Figura 7.29. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

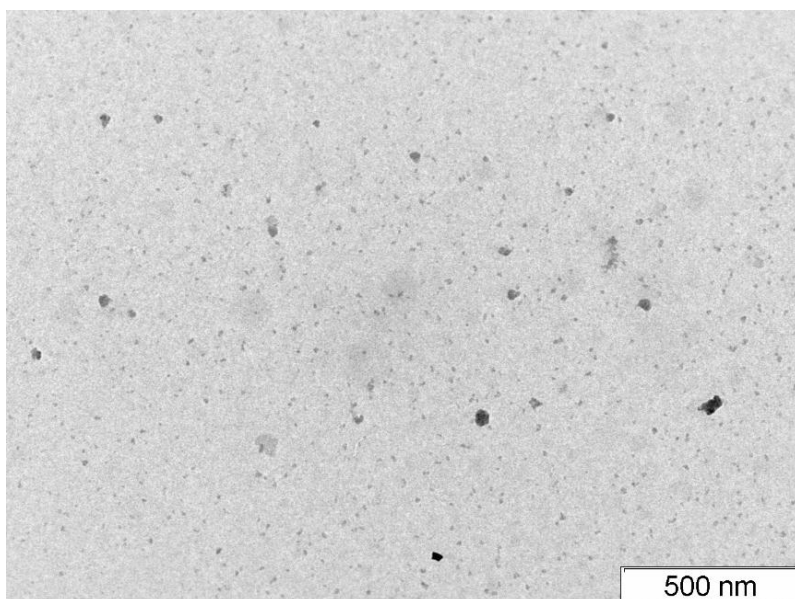


Figura 7.30. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_3h

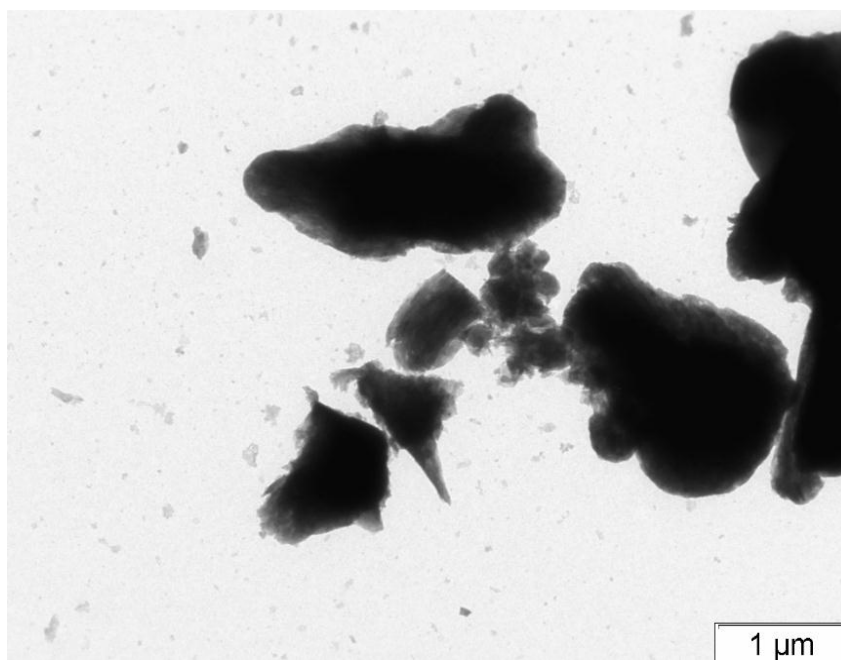


Figura 7.31. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h

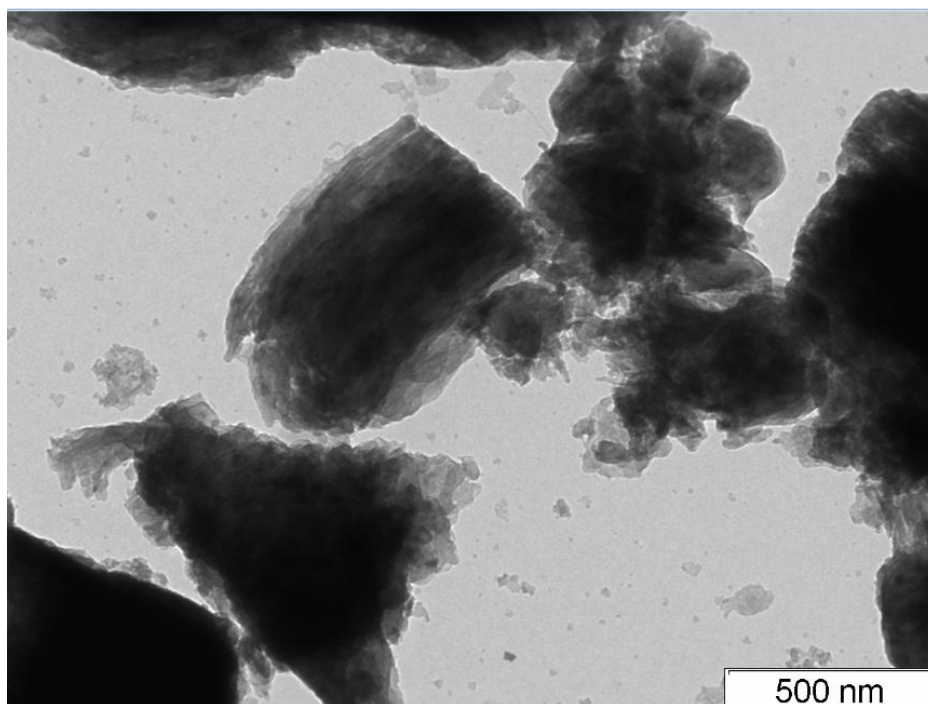


Figura 7.32. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h

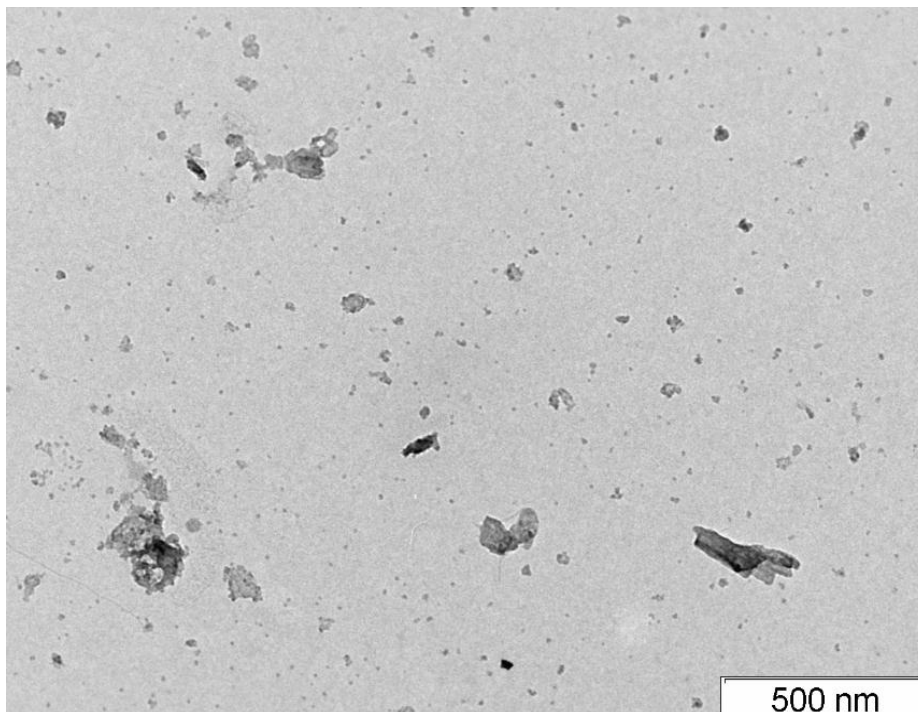


Figura 7.33. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h

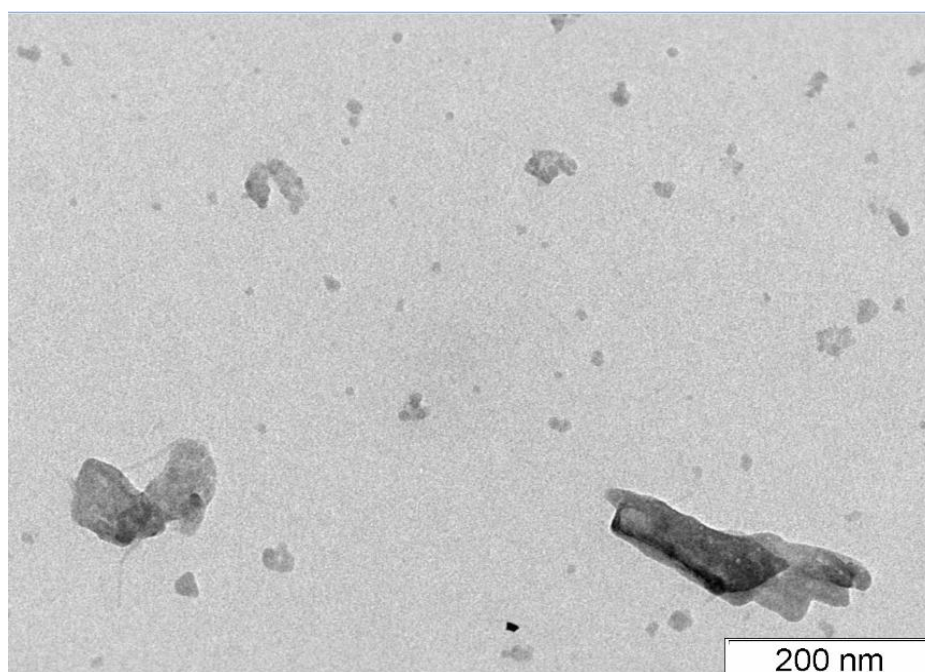


Figura 7.34. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_4h

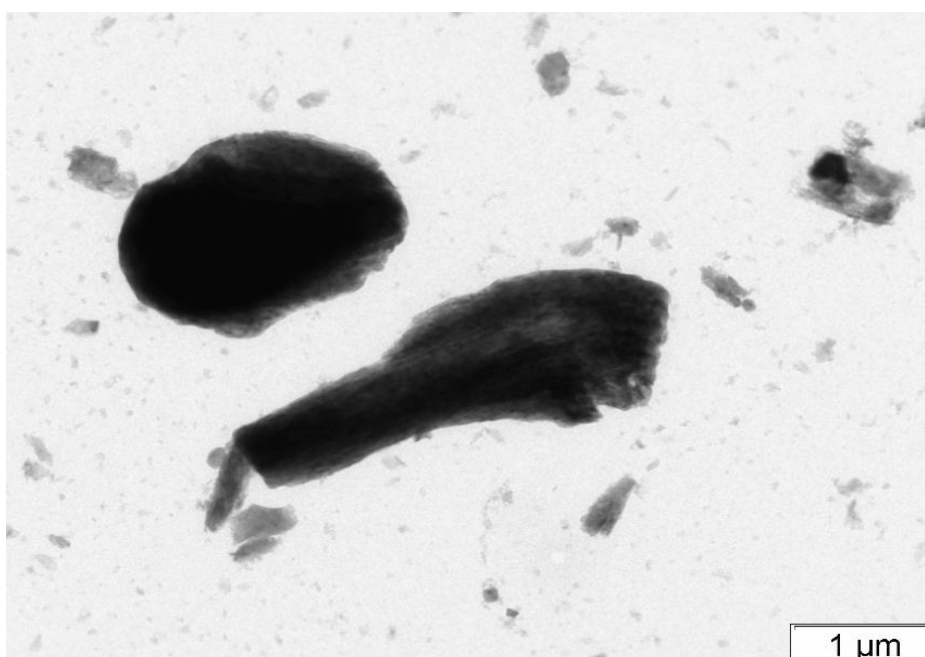


Figura 7.35. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

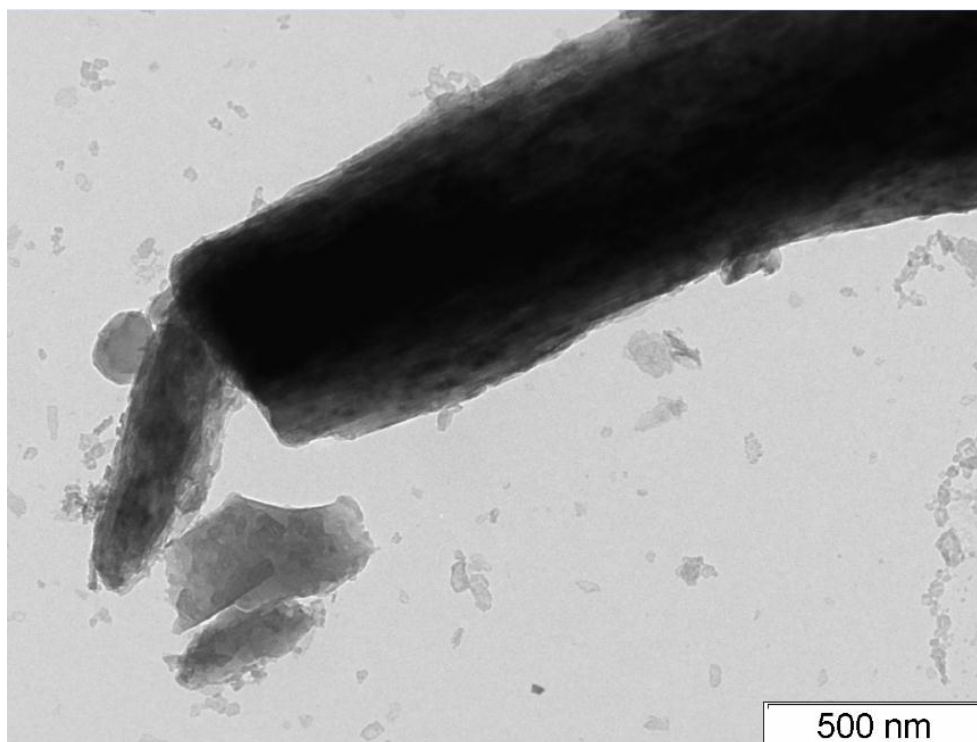


Figura 7.36. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

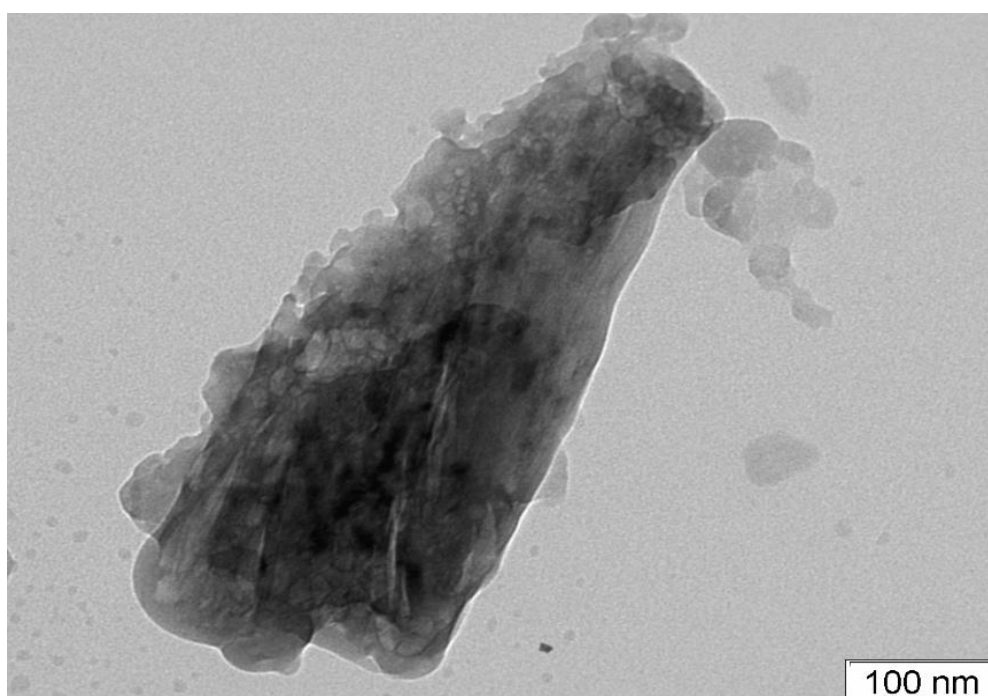


Figura 7.37. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

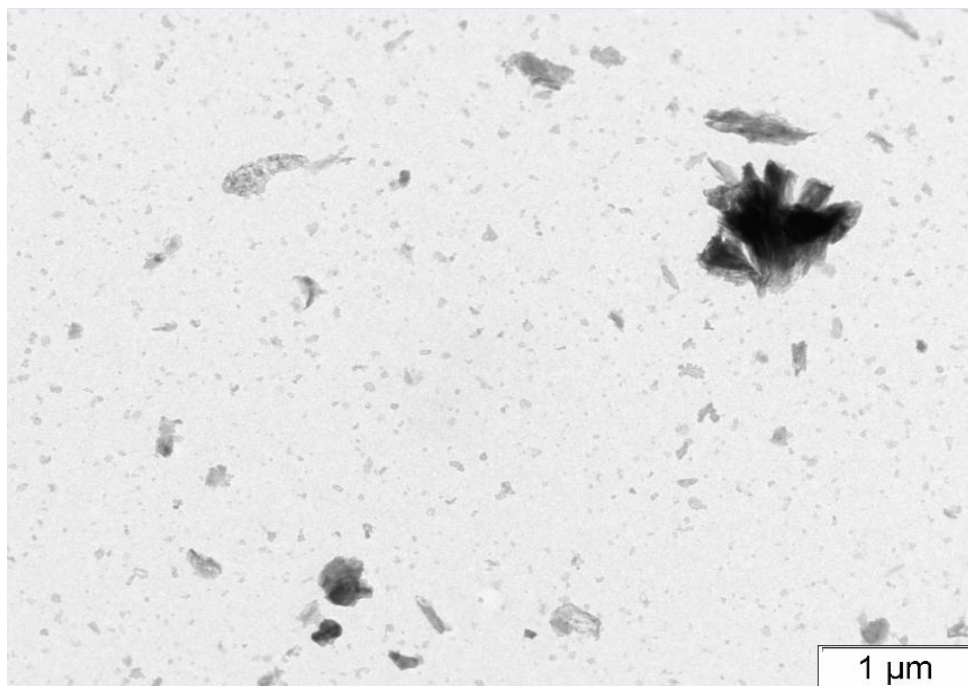


Figura 7.38. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

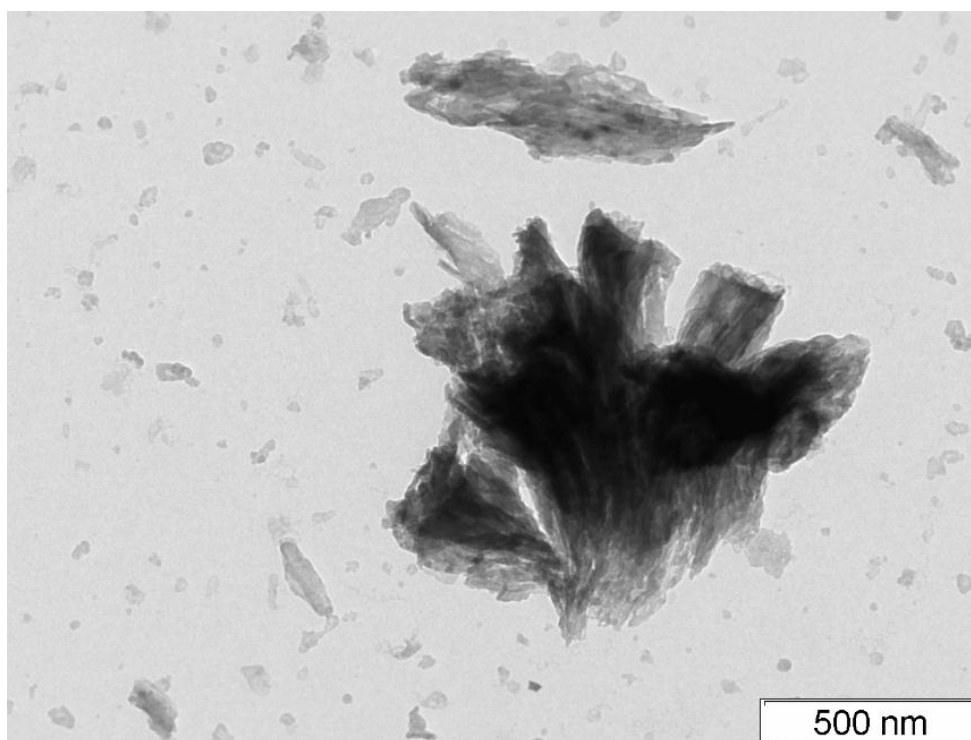


Figura 7.39. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

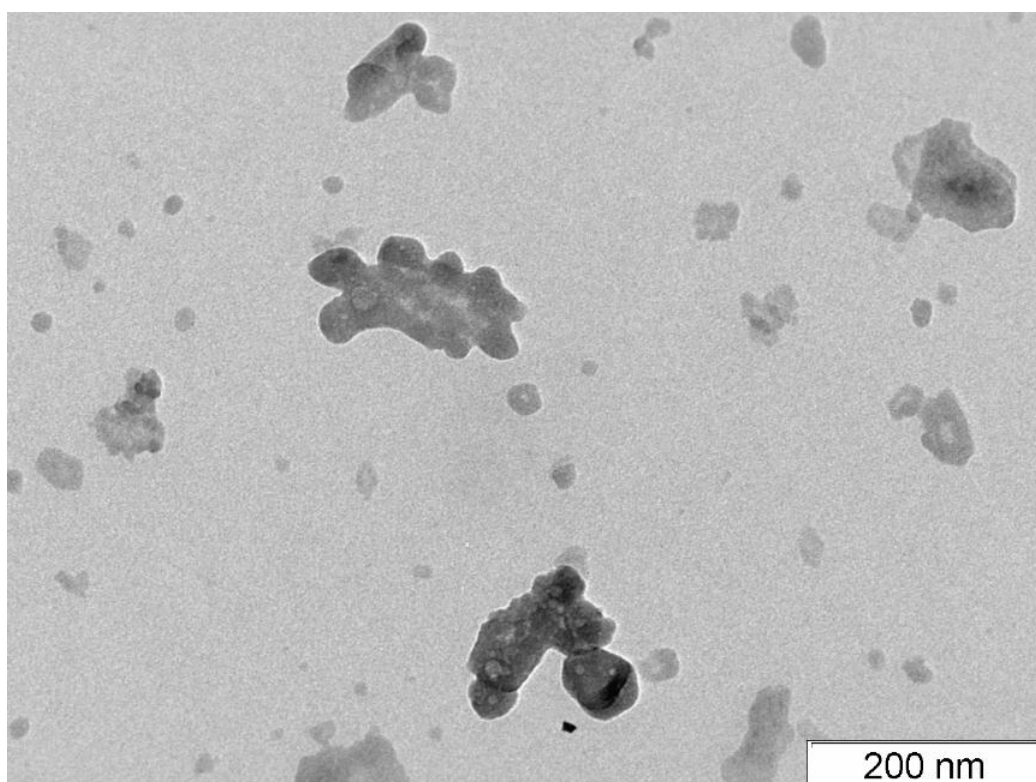


Figura 7.40. Micrográfico TEM para a amostra ESCUS_5h

7.4. Curvas de distribuição do tamanho de poros

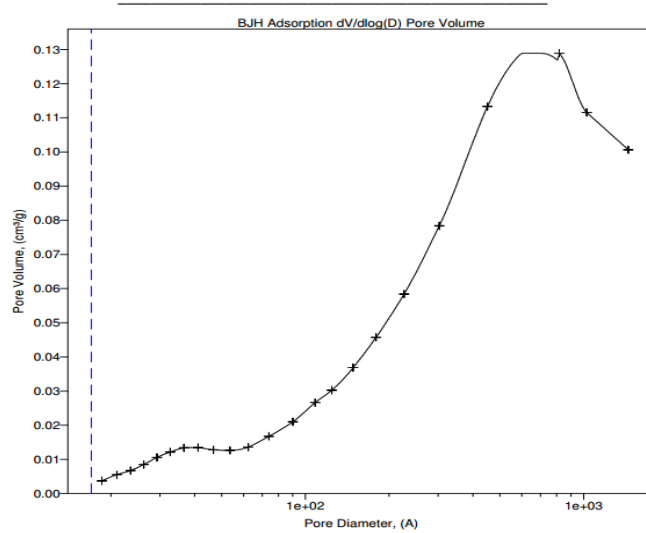


Figura 7.41. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_1h

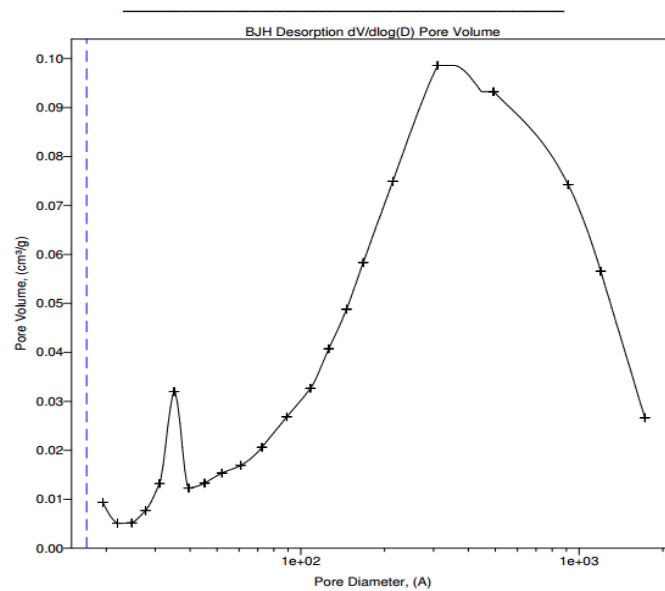


Figura 7.42. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_5h

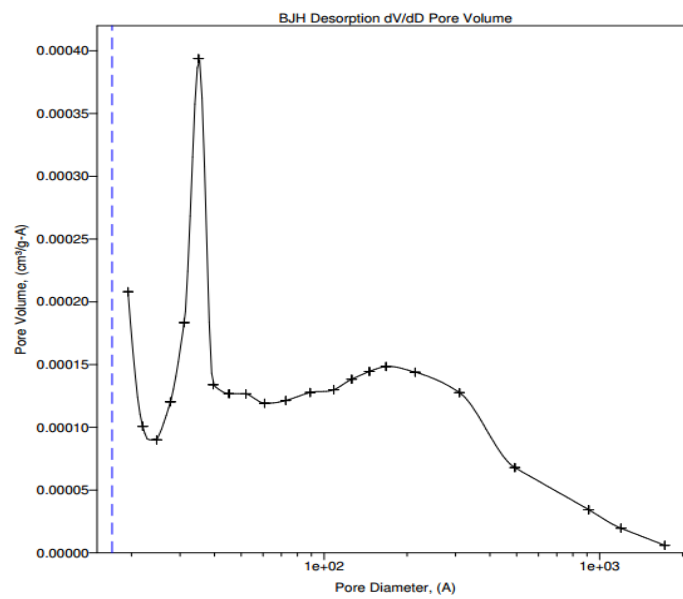


Figura 7.43. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_6h

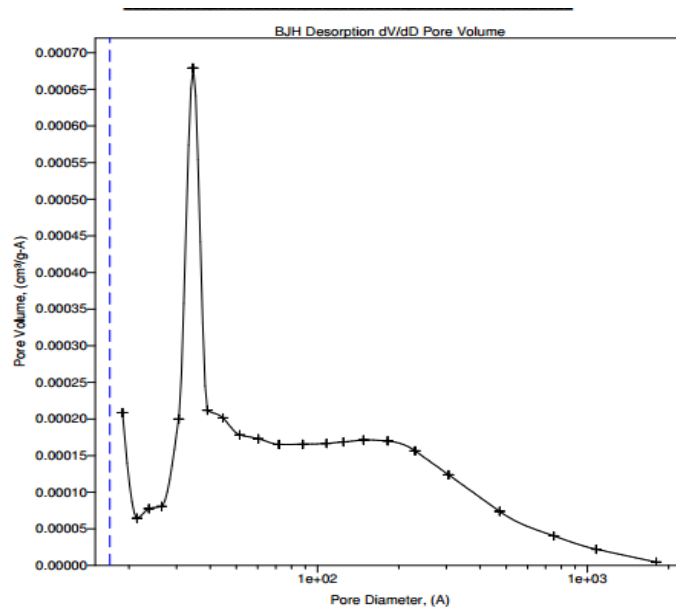


Figura 7.44. Curva de distribuição do tamanho de poros para a amostra ESCUS_9h